THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 602
Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes
Spécialité : *Énergétique-Thermique-Combustion*

Par
Rita MOUSSALLEM

Identification de la conductivité thermique de matériaux polymères et composites en cours de transformation

Thèse présentée et soutenue à Nantes Université, le 17 Juillet 2024
Unité de recherche : Laboratoire de Thermique et Énergie de Nantes (LTEN), UMR 6607

Rapporteurs avant soutenance :

Philippe Le Masson	Professeur, Université Bretagne Sud, IRDL
Jean-Luc Battaglia	Professeur, Université de Bordeaux, I2M

Composition du Jury :

Président :	Benjamin Remy	Professeur, Lorraine Université, LEMTA
Examinateurs :	Olivier De Almeida	Maître-assistant, IMT Mines Albi, ICA
Co-encadrante de thèse :	Elissa El Rassy	Maître de conférences, Nantes Université, LTEN
Co-encadrant de thèse :	Jalal Faraj	Maître de conférences, LIU
Directeur de thèse :	Jean-Luc Bailleul	Professeur, Nantes Université, LTEN

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'accomplissement de ce travail de thèse.

Tout d'abord, je remercie sincèrement Jean-Luc Bailleul pour son encadrement, ses conseils avisés et son soutien constant tout au long de ces années. Son expertise, sa disponibilité et sa patience ont été essentiels à la réalisation de cette recherche. Mes remerciement vont également à Elissa El Rassy pour ses remarques pertinentes et ses encouragements. Sa confiance sans faille envers mon travail, sa passion et son enthousiasme m'ont incité à affronter chaque obstacle avec détermination. Je remercie Jalal Faraj pour ses précieux conseils, sa disponibilité, même à distance, et son accompagnement attentif. Merci à tous les trois de m'avoir permis de travailler dans un environnement à la fois exigeant et stimulant et de m'avoir si bien accompagné. C'était un honneur et un plaisir de travailler avec vous tous.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude à Philippe Le Masson et Jean-Luc Battaglia, qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être rapporteurs de ce manuscrit et d'évaluer mes travaux de manière pertinente. Je remercie également Benjamin Remy d'avoir présidé ce jury, ainsi que Olivier De Almeida d'avoir accepté d'y prendre part. Merci pour l'intérêt que vous avez apporté à ce travail et pour les échanges fructueux lors de la soutenance.

J'adresse également mes profonds remerciements à Cathy Castelain, qui était directrice du LTEN à mon arrivée, pour son accueil et Steven Le Core, directeur actuel du LTEN, pour son soutien au cous de ces 3 ans de thèse. Merci à Amandine, Michelle-Anne et Anne pour leur bienveillance et tous leurs efforts pour assurer le bon déroulement des opérations du laboratoire. Je remercie également Nathalie qui était toujours disponible pour résoudre mes problèmes informatiques. Un grand merci à Nicolas Lefèvre qui a fait preuve de patience et de persévérance durant le montage des manips. C'est grâce à lui que des mesures aussi délicates ont été réalisées avec tellement de précision. Merci aux autres membres du SEF, Jérôme, Arnaud, Gwen, Christophe, Julien qui étaient toujours prêts pour répondre à mes questions et apporter leur aide. Je remercie sincèrement Michael qui a mis beaucoup d'effort dans l'organisation et la rénovation les salles expérimentales du laboratoire.

Mes remerciements vont ensuite à tous les doctorants et les post-doctorants avec qui j'ai partagé des moments inoubliables durant ces 3 ans de thèse. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée en me désignant votre représentatrice au conseil du laboratoire. Un grand merci à Bruno qui était toujours disponible pour résoudre mes problèmes techniques, ce fut un plaisir de partager le bureau avec toi. Merci également à Théo, Julien et Violaine de m'avoir tant aidé dans la prise en main des manipulations expérimentales.

Pour finir, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes parents Moussallem et Imane, mon frère Elie et ma soeur Romy. Merci pour votre amour inconditionnel, votre encouragement constant, et pour avoir cru en moi même dans les moments de doute. Votre présence à mes côtés m'a donné la force nécessaire pour mener à bien cette aventure. Votre confiance en mes capacités m'a portée plus que vous ne pouvez l'imaginer.

Table des matières

Remerciements i

Table des matières iii

Liste des figures ix

Liste des tableaux xvii

Nomenclature xix

Introduction générale 1

I Etude bibliographique 5

I.1 Introduction . . . 7
I.2 Les polymères . . . 7
I.2.1 Définitions . . . 7
I.2.2 Les thermoplastiques et les thermodurcissables . . . 8
I.2.3 Les classes de polymères thermoplastiques . . . 9
I.2.4 Les procédés de mise en forme des polymères thermoplastiques . . . 10
I.3 La cristallisation des thermoplastiques . . . 12
I.3.1 Microstructure des polymères semi-cristallins . . . 12
I.3.2 La température de fusion thermodynamique . . . 14
I.3.3 Les mécanismes de cristallisation à l'échelle microscopique . . . 15
I.3.3.1 La germination . . . 15
I.3.3.2 La croissance . . . 17
I.3.4 Les mécanismes de cristallisation à l'échelle macroscopique . . . 18
I.3.4.1 Cristallisation isotherme . . . 19
I.3.4.2 Cristallisation non-isotherme . . . 19
I.3.5 La cristallisation secondaire . . . 21
I.3.6 Couplage entre la cinétique de cristallisation et la thermique du procédé 22
I.4 La conductivité thermique des polymères . . . 23
I.4.1 Introduction à l'étude des transferts thermiques . . . 24
I.4.1.1 La thermodynamique statistique . . . 24
I.4.1.2 La notion de libre parcours moyen . . . 24
I.4.1.3 La conductivité thermique . . . 26
I.4.2 La conductivité thermique des polymères amorphes . . . 28
I.4.2.1 La conductivité thermique à des températures inférieures à la T_g . . . 29

I.4.2.2 La conductivité thermique à des températures supérieures à la T_g . . . 29
I.4.3 La conductivité thermique des polymères semi-cristallins . . . 30
I.4.3.1 L'effet du taux de cristallinité . . . 31
I.4.3.2 L'effet de l'alignement des chaînes . . . 32
I.4.4 Conclusion partielle . . . 33
I.5 Outils usuels de caractérisation des propriétés thermophysiques des polymères semi-cristallins . . . 33
I.5.1 La chaleur spécifique . . . 34
I.5.1.1 Mesures par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) . . . 34
I.5.2 Le volume spécifique . . . 36
I.5.2.1 Appareil PvT à piston . . . 37
I.5.2.2 Appareil PvT à fluide . . . 38
I.5.3 La conductivité thermique . . . 38
I.5.3.1 Méthodes en régime stationnaire . . . 38
La plaque chaude gardée . . . 38
La méthode du barreau gardée . . . 39
I.5.3.2 Méthodes en régime transitoire . . . 40
La méthode flash . . . 40
La méthode du fil chaud . . . 42
La sonde à choc . . . 42
La DSC modulée . . . 43
I.6 Etat de l'art sur les résultats de caractérisation des propriétés thermophysiques des polymères amorphes et semi-cristallins . . . 44
I.6.1 Effet de la température sur les propriétés thermophysiques des polymères 44
I.6.2 Effet de la cristallinité sur la conductivité thermique des polymères semi-cristallins . . . 50
I.6.3 Evolution de la diffusivité thermique en cours de cristallisation . . . 52
I.7 Les problèmes inverses en thermique . . . 54
I.7.1 Contexte et application . . . 54
I.7.2 Principe des méthodes inverses . . . 55
I.7.3 La fonction objectif . . . 56
I.7.4 Les algorithmes d'optimisation . . . 57
I.7.4.1 Les méthodes déterministes . . . 57
Méthode de Newton. . . . 57
Méthode de gradient conjugué. . . . 58
Méthode de Gauss-Newton. . . . 59
Méthode de Levenberg-Marquardt. . . . 60
La méthode du point intérieur. . . . 61
I.7.4.2 Les méthodes stochastiques . . . 61
Optimisation par essaim de particules (PSO). . . . 61
L'algorithme génétique (GA). . . . 63
I.7.4.3 Les algorithmes hybrides . . . 66
I.7.5 Etat de l'art sur l'estimation des propriétés thermophysiques par méthodes inverses . . . 66
I.8 Conclusion du premier chapitre . . . 72

II Développement expérimental et modèle numérique associé **73**
II.1 Introduction . . . 74
II.2 Présentation du moule instrumenté . . . 74
II.3 Principe de la mesure . . . 76
II.3.1 Préparation de l'échantillon . . . 76
II.3.2 La chaîne d'acquisition . . . 77
II.3.3 Localisation des thermocouples . . . 78
II.3.4 Sélection des conditions aux limites convenables . . . 79
II.4 Répétabilité et reproductibilité des mesures . . . 80
II.4.1 Répétabilité des mesures . . . 80
II.4.2 Reproductibilité des mesures . . . 82
II.4.3 Maîtrise de la positions des thermocouples . . . 84
II.5 Modèle numérique associé . . . 85
II.5.1 Problème thermique unidirectionnel . . . 85
II.5.2 Reconstruction de la cinétique de cristallisation . . . 86
II.5.3 Discrétisation par un schéma de Crank-Nicholson . . . 86
II.5.4 Algorithme de résolution du problème . . . 87
II.5.5 Sensibilité du modèle numérique au retrait de la matière . . . 88
II.5.6 Sensibilité du modèle numérique aux pas d'espace et de temps . . . 89
II.5.7 Validation du modèle numérique unidirectionnel . . . 91
II.5.8 Intrusivité des thermocouples dans la matière . . . 93
II.5.9 Comparaison du modèle numérique développé en conduction pure avec un modèle pseudo-analytique et Comsol Multiphysics© . . . 93
II.5.9.1 Condition de première espèce imposée aux limites . . . 94
II.5.9.2 Condition de deuxième espèce imposée aux limites . . . 95
II.5.9.3 Condition de troisième espèce imposée aux limites . . . 95
II.5.10 Comparaison du modèle numérique développé avec Comsol Multiphysics© en prenant en compte la cristallisation . . . 96
II.6 Méthode d'estimation . . . 97
II.6.1 Linéarité du modèle direct et du problème inverse . . . 98
II.6.2 Concept d'étude de sensibilité . . . 98
II.6.2.1 L'analyse de sensibilité . . . 98
II.6.2.2 L'analyse de sensibilité réduite . . . 99
II.6.2.3 Les problèmes bien-posés et mal-posés . . . 100
II.6.2.4 Les techniques de régularisation . . . 100
II.6.2.5 Incertitudes et sources d'erreurs . . . 101
II.6.2.6 La matrice de variance-covariance . . . 102
II.6.2.7 Le conditionnement de la matrice d'information . . . 103
II.7 Conclusion du second chapitre . . . 104

III Identification de la conductivité thermique en cours de cristallisation : méthodologie et limites de l'approche proposée. **105**
III.1 Introduction . . . 107
III.2 Fonction objectif . . . 107
III.3 Les paramètres identifiables β du problème thermique . . . 107
III.3.1 Sensibilité de la température aux propriétés thermophysiques . . . 108

III.3.2 Dépendance de la conductivité thermique à la température et à la cristallinité relative . . . 109
III.3.3 Sensibilité de la température aux composantes de la matrice de conductivité . . . 109
III.4 Conditionnement du problème inverse et erreur d'estimation . . . 115
III.5 Optimisation de la conception expérimentale . . . 117
III.5.1 Les critères d'optimalité standards . . . 117
III.5.1.1 Le critère "D-optimality" . . . 117
III.5.1.2 Le critère "E-optimality" . . . 118
III.5.1.3 Le critère "E'-optimality" . . . 118
III.5.1.4 Le critère "A-optimality" . . . 119
III.5.2 Optimisation de la conception de la méthode inverse établie . . . 119
III.5.3 Discrétisation de la matrice de conductivité dépendamment de la température et de la cristallinité relative . . . 124
III.6 Validation de la méthode d'identification . . . 125
III.6.1 Principe de validation de la méthode d'identification . . . 126
III.6.2 Estimation du bruit de mesure . . . 126
III.6.3 Sélection de la méthode d'estimation adéquate . . . 127
III.6.3.1 Résolution de la méthode inverse par un algorithme génétique 128
III.6.3.2 Résolution de la méthode inverse par la méthode du point-intérieur . . . 129
III.6.3.3 Résolution de la méthode inverse par un algorithme d'optimisation hybride . . . 131
III.7 Effet de la vitesse de refroidissement sur l'identification . . . 137
III.8 Effet des potentielles sources d'erreur sur l'identification . . . 138
III.8.1 Effet du retrait thermique de la matière et de l'incertitude sur la position des thermocouples . . . 138
III.8.2 Effet de l'intrusivité des thermocouples sur l'identification de la conductivité . . . 141
III.8.3 Effet des incertitudes de mesures des paramètres du problème thermique sur l'identification de la conductivité . . . 142
III.8.3.1 Effet de l'incertitude de mesure de la capacité thermique volumique sur l'identification de la conductivité . . . 143
III.8.3.2 Effet des incertitudes de mesure de la cinétique et de l'enthalpie de cristallisation sur l'identification de la conductivité . 145
III.8.3.3 Effet des incertitudes de mesures de tous les paramètres du problème thermique sur l'identification de la conductivité . 146
III.9 Identification de la conductivité thermique en phases liquide et solide . . . 148
III.9.1 Identification de la conductivité thermique de la phase liquide . . . 149
III.9.2 Identification de la conductivité thermique de la phase solide . . . 151
III.9.3 Analyse de la qualité de l'estimation de la conductivité thermique des phases liquide et solide . . . 157
III.10 Conclusion du troisième chapitre . . . 158

IV Application de la méthode inverse sur un polypropylène homopolymère en cours de cristallisation 159
IV.1 Introduction . . . 160

IV.2 Le polypropylène isotactique . . . 160
IV.3 Caractérisation des propriétés thermophysiques du polypropylène MOPLEN 161
IV.3.1 Chaleur spécifique du PP MOPLEN . . . 161
IV.3.2 Masse volumique du PP MOPLEN . . . 162
IV.3.2.1 Modèle de Tait . . . 163
IV.3.2.2 Application du modèle de Tait . . . 163
IV.3.3 Conductivité thermique du PP MOPLEN . . . 164
IV.3.3.1 Conductivité thermique du PP MOPLEN amorphe . . . 164
IV.3.3.2 Conductivité thermique du PP MOPLEN solide . . . 167
IV.4 Cinétique de cristallisation du polypropylène MOPLEN . . . 169
IV.5 Application de la méthode inverse développée au cas du PP MOPLEN . . . 170
IV.5.1 Identification de la conductivité thermique du PP MOPLEN amorphe 172
IV.5.2 Identification de la conductivité thermique du PP MOPLEN solide . 175
IV.5.3 Identification de la conductivité en cours de cristallisation . . . 178
IV.5.3.1 Identification de la conductivité thermique à partir des enregistrements de température d'une mesure . . . 178
IV.5.3.2 Identification de la conductivité thermique à partir des enregistrements de température des autres mesures . . . 183
IV.5.3.3 Observation microscopique de la cristallisation du polypropylène . . . 189
IV.5.3.4 Identification échouée de la conductivité thermique en cours de cristallisation . . . 191
IV.5.3.5 Identification simultanée de la conductivité thermique des trois phases : solide, liquide et en cours de cristallisation . . . 192
IV.5.3.6 Conclusion partielle . . . 193
IV.6 Étude numérique de l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la cristallinité relative . . . 194
IV.7 Conclusion du quatrième chapitre . . . 198

V Application de la méthode inverse à un copolymère en cours de cristallisation 199
V.1 Introduction . . . 200
V.2 Le polypropylène copolymère . . . 200
V.3 Composition du polypropylène copolymère par spectroscopie FTIR . . . 201
V.3.1 La spectroscopie FTIR . . . 201
V.3.2 Analyse quantitative du polyéthylène présent dans le polypropylène copolymère . . . 201
V.4 Caractérisation des propriétés thermophysiques du copolymère . . . 203
V.4.1 Chaleur spécifique du PP SABIC . . . 203
V.4.2 Masse volumique du PP SABIC . . . 204
V.4.2.1 Protocole de mesure . . . 204
V.4.2.2 Résultats . . . 205
V.4.2.3 Application du modèle de Tait . . . 205
V.4.3 Conductivité thermique du PP SABIC . . . 206
V.4.3.1 Conductivité thermique du PP SABIC amorphe . . . 206
V.4.3.2 Conductivité thermique du PP SABIC solide . . . 207
V.5 Cinétique de cristallisation du polypropylène copolymère . . . 208

V.5.1 Mesure par calorimétrie différentielle classique . . . 208
V.5.1.1 Température de fusion thermodynamique . . . 208
V.5.1.2 Cinétique isotherme . . . 209
V.5.1.3 Cinétique anisotherme . . . 213
V.5.2 Étude nanocalorimétrique : DSC Flash . . . 216
V.5.2.1 Présentation de l'appareil . . . 216
V.5.2.2 Préparation de l'échantillon et estimation de sa masse . . . 217
V.5.2.3 Choix de la vitesse de refroidissement . . . 218
V.5.2.4 Cristallisation isotherme . . . 220
Méthode directe . . . 220
Méthode discrète . . . 222
V.5.3 Paramètres d'Avrami, de Nakamura et temps de demi-cristallisation . 224
V.6 Application de la méthode inverse élaborée sur le copolymère . . . 226
V.6.1 Identification de la conductivité thermique du PP SABIC amorphe . 226
V.6.2 Identification de la conductivité thermique du PP SABIC solide . . . 228
V.6.3 Identification de la conductivité thermique du PP SABIC en cours de cristallisation . . . 229
V.6.4 Identifications échouées de la conductivité thermique en cours de la cristallisation du copolymère polypropylène . . . 234
V.7 Conclusion du cinquième chapitre . . . 236

Conclusion générale et perspectives **239**

Annexes **244**
A Matrice de corrélation des conductivités thermiques identifiables par la troisième mesure du PP MOPLEN . . . 244

Références bibliographiques **246**

Liste des figures

I.1 Classes de quelques polymères thermoplastiques usuels et leurs principaux avantages . . . 9
I.2 Schéma général de la mise en oeuvre des polymères thermoplastiques . . . 11
I.3 Tacticité (exemple du polypropylène) . . . 13
I.4 (a) Conformations des chaînes à l'état fondu (b) Alignement de conformations [1] 14
I.5 Représentation schématique d'un sphérolite [2] . . . 14
I.6 Enthalpie libre de formation d'un germe sphérique [3] . . . 16
I.7 Régimes de croissance d'une lamelle cristalline [4] . . . 17
I.8 Vitesse de croissance des lamelles cristallines selon la théorie d'Hoffman-Lauritzen [3] . . . 18
I.9 Zones de validité des différentes approches en fonction du nombre de Deborah et du nombre de Stefan [5] . . . 23
I.10 Diffusion des particules . . . 25
I.11 Collision entre deux atomes . . . 25
I.12 Transfert thermique au niveau d'un gaz . . . 26
I.13 Structure bidimensionnelle d'atomes connectés par des ressorts . . . 28
I.14 DSC à compensation de puissance [6] . . . 34
I.15 DSC à flux de chaleur [6] . . . 35
I.16 Schéma de principe du dispositif PvT à piston [7] . . . 37
I.17 Schéma de principe du dispositif PvT à chambre de mercure [7] . . . 38
I.18 Schéma de principe de la plaque chaude gardée [4] . . . 39
I.19 Variation linéaire limitée de la température du fil au cours du temps [8] . . . 42
I.20 Dispositif Hot Disk [9] . . . 43
I.21 (a) Variation de la conductivité thermique de polymères semi-cristallins et amorphes en fonction de la température (b) Variation de la chaleur spécifique de polymères semi-cristallins et amorphes en fonction de la température. [10] 45
I.22 Variation de la diffusivité thermique du PVDF en fonction de la température [11] 46
I.23 (a) Variation de la chaleur spécifique du PVDF en fonction de la température (b) Variation de la conductivité thermique du PVDF en fonction de la température [11] . . . 46
I.24 (a) Variation de la chaleur spécifique du HDPE en fonction de la température (b) Variation de la diffusivité thermique du HDPE en fonction de la température (c) Variation de la conductivité thermique du HDPE en fonction de la température [12] . . . 47
I.25 Variation de la conductivité thermique des polymères amorphes en fonction de la température [12] . . . 48

I.26 (a) Variation de la diffusivité thermique, de la chaleur spécifique et de la conductivité thermique du polycarbonate en fonction de la température (b) Variation de la diffusivité thermique, de la chaleur spécifique et de la conductivité thermique du polypropylène en fonction de la température [13] 49
I.27 (a) Variation de la chaleur spécifique du LDPE en fonction du pourcentage de cristallinité (b) Variation de la conductivité thermique du LDPE en fonction du pourcentage de cristallinité [14] 51
I.28 (a) Variation de la chaleur spécifique du PLA en fonction du taux de cristallinité à différents niveaux de température (b) Variation de la diffusivité thermique du PLA en fonction du taux de cristallinité à différents niveaux de température (c) Variation de la conductivité thermique du PLA en fonction du taux de cristallinité à différents niveaux de température [15] 51
I.29 Changement de la diffusivité thermique et du flux de chaleur du PLA au cours de sa transition vitreuse [16] 53
I.30 Changement de la diffusivité thermique du PLA en cours de sa cristallisation isotherme à une température de 98,5 $°C$ [16] 54
I.31 Principe des méthodes inverses 56
I.32 Exemple d'interactions entre une particule et l'essaim 62
I.33 Sélection des individus de la population par le mécanisme de la roulette . . . 64
I.34 Recombinaison des chromosomes des parents en un point et en deux points . 65
I.35 (a) Cavité moulante du conductivimètre (b) Schéma complet du moule [17] . 68
I.36 Profils de température enregistrés au centre et aux surfaces du polymère durant son refroidissement après injection [18] 70
I.37 Dispositif PVT α [19] 70
I.38 (a) Dispositif PVT-xT (b) Cavité moulante du PVT-xT [19] 71

II.1 (a) Moule instrumenté vue 1 - moule ouvert (b) Moule instrumenté vue 2 - moule fermé 74
II.2 Moule monté sur la presse pneumatique équipée de plateaux chauffant - refroidissant 75
II.3 Moule équipé des 3 thermocouples tendus et de la plaque de cuivre instrumentée 76
II.4 Photographie de la matière fondue dans le moule 77
II.5 (a) Système d'acquisition DL 750 de chez Yokogawa (b) Exemple d'enregistrement de températures 77
II.6 Exemple d'évolutions des températures enregistrées par les trois thermocouples dans la matière durant un refroidissement par circulation d'eau dans le moule et dans les plateaux de la presse 78
II.7 (a) Pièce moulée dans le moule instrumenté (b) Position des thermocouples dans la section de la pièce 79
II.8 Évolution des températures enregistrées pas les trois thermocouples du capteur de flux 80
II.9 Configuration du problème thermique ainsi que les conditions aux limites et les points de mesure 81
II.10 Comparaison des variations de température enregistrées durant 3 mesures consécutives pour un refroidissement par eau dans le moule : (a) Thermocouple 1 (b) Thermocouple 2 (c) Thermocouple 3 82

II.11 Évolutions de température enregistrées par les trois thermocouple dans les deux pièces pour un refroidissement par circulation d'eau 83
II.12 Thermocouples tendus dans la cavité moulante et maintenus par la plaque de PEEK 84
II.13 Schéma de la plaque de PEEK pour le maintien de la position des thermocouples 84
II.14 Configuration du problème thermique unidirectionnel ainsi que les conditions aux limites et le point de mesure 85
II.15 Structure de l'algorithme de résolution 1D 87
II.16 Evolution des deux champs couplés pour différentes positions dans l'épaisseur du polymère : (a) Température (b) Cristallinité relative 88
II.17 Comparaison entre les deux modèles avec et sans retrait : (a) Différence de température (b) Différence de cristallinité relative 89
II.18 Comparaison entre les simulations faites avec les valeurs considérées de Δt et la simulation réalisée avec $\Delta t = 0,01\ s$: (a) Différence de température (b) Différence de cristallinité relative 90
II.19 Comparaison entre les simulations faites avec les différentes valeurs considérées de n_m et la simulation réalisée avec $n_m = 100$: (a) Différence de température (b) Différence de cristallinité relative 91
II.20 Configuration unidimensionnelle et tridimensionnelle du moule 91
II.21 Différence de température en x=[35 ; 60] mm, y=35 mm en différents points de l'épaisseur entre les configurations 1D et 3D 92
II.22 (a) Évolution de la température en x=65 mm, y=35 mm en différents points de l'épaisseur pour les configurations 1D et 3D (b) Différence de température en x=65 mm, y=35 mm en différents points de l'épaisseur entre les configurations 1D et 3D 92
II.23 Intrusivité des thermocouples de 80 μm dans la matière : (a) Différence de température (b) Différence de cristallinité relative 93
II.24 Comparaison de l'évolution de température en conduction pure calculée par le modèle de différences finies avec Comsol et un modèle pseudo-analytique pour une condition de première espèce imposée aux bords 94
II.25 Comparaison de l'évolution de température en conduction pure calculée par le modèle de différences finies avec Comsol et la solution pseudo-analytique pour une condition de deuxième espèce imposée aux bords 95
II.26 Comparaison de l'évolution de température en conduction pure calculée par le modèle de différences finies avec Comsol et la solution analytique pour une condition de troisième espèce imposée aux bords 96
II.27 Comparaison entre le modèle numérique et Comsol (a) Différence de température (b) Différence de cristallinité relative 97
II.28 Évolutions de sensibilités indépendantes 100
II.29 Évolutions de sensibilités dépendantes 100

III.1 Sensibilité réduite de la température, par rapport aux propriétés thermophysiques, durant la cristallisation 108
III.2 Refroidissement à une vitesse autour de 30 $°C/min$ (a) Évolution numérique de la température et de la cristallinité relative au centre du polymère (b) Dérivée de la température par rapport au temps au centre du polymère 111

III.3 Sensibilité réduite de la température par rapport aux conductivités thermiques en cours de refroidissement de l'état fondu, pour une vitesse de refroidissement autour de 30 $°C/min$ . . . 112
III.4 Les composantes de la matrice de conductivité utilisées pour la double interpolation linéaire selon le couplage entre la température et la cristallinité relative 113
III.5 Refroidissement à une vitesse autour de 60 $°C/min$ (a) Évolution numérique de la température et de la cristallinité relative au centre du polymère (b) Dérivée de la température par rapport au temps au centre du polymère . . . 113
III.6 Sensibilité réduite de la température par rapport aux conductivités thermiques en cours de refroidissement de l'état fondu, pour une vitesse de refroidissement autour de 60 $°C/min$ . . . 114
III.7 Erreurs d'estimation des conductivités thermiques : (a) Refroidissement à une vitesse de 30 $°C/min$ (b) Refroidissement à une vitesse de 60 $°C/min$ . . . 116
III.8 Diagramme de la conception expérimentale et son implication dans la simulation du modèle direct . . . 118
III.9 Synoptique de la méthode de détermination des paramètres identifiables et de la précision de l'identification selon les vitesses de refroidissement appliquées . 120
III.10 Erreurs d'estimation des conductivités thermiques pour les quatre modes de refroidissement choisi . . . 121
III.11 Nombre de conditionnement des 4 modes de refroidissement . . . 122
III.12 Évolution du nombre de conditionnement en fonction de l'ensemble des conductivités thermiques identifiables . . . 123
III.13 Évolution de la température au centre calculée pour chacun des modes de refroidissement . . . 123
III.14 Pourcentages d'erreur sur les conductivités identifiables pour différentes discrétisations de la matrice de conductivité thermique . . . 124
III.15 Nombre de conditionnement pour différentes discrétisations de la matrice de conductivité thermique . . . 125
III.16 Principe de la validation de la méthode d'identification . . . 126
III.17 Distribution Gaussienne du bruit sur la mesure de la température . . . 127
III.18 Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié par GA . . . 129
III.19 Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié par la méthode du point intérieur sur différents point du maillage . . . 131
III.20 Comparaison du profil de température au point de mesure suite à l'identification à l'aide des deux algorithmes d'optimisation hybrides : (a) PSO couplé avec la méthode du point intérieur (b) GA couplé avec la méthode du point intérieur . . . 133
III.21 Résidus de température au centre suite à l'identification par les deux algorithmes d'optimisation hybrides : (a) PSO couplé avec la méthode du point intérieur (b) GA couplé avec la méthode du point intérieur . . . 133
III.22 Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié par PSO couplé avec la méthode du point intérieur sur différents point du maillage . . . 135
III.23 Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié par GA couplé avec la méthode du point intérieur sur différents point du maillage . . . 136

III.24 Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié sur différents point du maillage pour une vitesse moyenne de refroidissement de 25 $°C/min$ . . . 137
III.25 Comparaison entre le profil de conductivité thermique vrai et les profil identifiés par l'algorithme hybride avec et sans pris en compte du retrait thermique de la matière . . . 139
III.26 Evolution de la position des noeuds I et $I+1$ de l'épaisseur du polymère . . 140
III.27 Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié par l'algorithme hybride dans le cas où le thermocouple au centre est mal positionné . . . 141
III.28 Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié par l'algorithme hybride en considérant l'intrusivité des thermocouples dans la matière . . . 142
III.29 Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié par l'algorithme hybride en considérant 1% d'erreur sur la masse volumique et 5% d'erreur sur la chaleur spécifique . . . 145
III.30 Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié par l'algorithme hybride en considérant 3% d'erreur sur les coefficients de Nakamura et l'enthalpie de cristallisation . . . 146
III.31 Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié par l'algorithme hybride en considérant des incertitudes positives et négatives sur tous les paramètres . . . 147
III.32 Comparaison entre les valeurs de conductivité de la phase liquide du polypropylène copolymère identifiées par notre méthode inverse et les valeurs retrouvées par la méthode de Jurkowski . . . 149
III.33 Sensibilité réduite de la température par rapport aux conductivités du polymère liquide . . . 150
III.34 Comparaison entre les valeurs de conductivité de la phase solide identifiées par notre méthode inverse et les valeurs retrouvées par la méthode de Jurkowski . 152
III.35 Sensibilité réduite de la température par rapport aux conductivités du polymère solide . . . 153
III.36 Gradients de température entre la peau et le centre de la matière des mesures 1 et 2 . . . 154
III.37 Comparaison entre les valeurs de conductivité de la phase solide identifiées par notre méthode inverse et les valeurs retrouvées par la méthode de Jurkowski pour un polypropylène homopolymère . . . 156
III.38 Gradients de température entre la peau et le centre de la matière des mesures 1 et 2 . . . 156
III.39 Gradients de température entre la peau et le centre de la matière des mesures 1 et 2 de la phase liquide . . . 157

IV.1 Variation de la chaleur spécifique du PP MOPLEN en fonction de la température 162
IV.2 Porte échantillon liquide d'après NETZSCH : (a) Ensemble monté (b) Ensemble éclaté . . . 165
IV.3 Modèle tri-couche . . . 166
IV.4 Conductivité thermique du PP MOPLEN amorphe en fonction de la température 167
IV.5 Plaque chaude gardée conçue au laboratoire LTEN . . . 168

IV.6 Conductivité thermique du PP MOPLEN solide en fonction de la température 168
IV.7 Paramètres d'Avrami du PP MOPLEN [20] 169
IV.8 Coefficients de Nakamura du PP MOPLEN [20] 170
IV.9 Comparaison des valeurs de conductivité thermique identifiées par la méthode inverse avec les valeurs obtenues par la méthode flash, à l'état amorphe . . . 172
IV.10 Comparaison entre la mesure et le profil de température reconstruit au centre suite à l'identification des conductivités thermiques de la phase amorphe, et résidus associés 173
IV.11 Évolution des sensibilités de la température par rapport aux conductivités dans la phase amorphe 174
IV.12 Pourcentages d'erreur sur les conductivités thermiques identifiées en phase amorphe 174
IV.13 Comparaison des valeurs de conductivité thermique identifiées par la méthode inverse avec les valeurs obtenues par la plaque chaude gardée, à l'état solide . 175
IV.14 Comparaison entre la mesure et le profil de température au centre reconstruit suite à l'identification des conductivités thermiques de la phase solide 176
IV.15 Évolution des sensibilités de la température par rapport aux conductivités de la phase solide 177
IV.16 Pourcentages d'erreur sur les conductivités thermiques identifiées, en phase solide 177
IV.17 Comparaison entre la mesure et le profil de température reconstruit au centre avec la loi de mélange 179
IV.18 Comparaison entre la mesure et le profil de température reconstruit au centre avec la loi de mélange basée sur les caractérisations expérimentales 179
IV.19 Comparaison entre la mesure et le profil de température reconstruit au centre avec les conductivités thermiques issues de la méthode inverse 180
IV.20 Ecart de température correspondant à chacun des profils de température calculé à partir des conductivités thermiques issues de la méthode d'identification, la loi de mélange basée sur l'identification et la loi de mélange basée sur des caractérisations expérimentales 181
IV.21 Sensibilité de la température par rapport aux conductivités identifiées en cours de la cristallisation sur la mesure 3 182
IV.22 Pourcentages d'erreur associés à l'identification de la conductivité thermique en cours de cristallisation 183
IV.23 Niveaux de température et de cristallinité relative associés aux conductivités identifiables des mesures 1, 3, 6 et 7 184
IV.24 Conductivités thermiques identifiées par les quatre modes de refroidissement 185
IV.25 Évolution de la conductivité thermique effective en fonction de la cristallinité relative pour quatre modes de refroidissement 186
IV.26 Reconstruction du profil de température au centre avec les conductivités thermiques identifiées (à gauche) et la loi de mélange (à droite), pour les 3 autres vitesses de refroidissement 188
IV.27 Croissance des sphérolites du polypropylène isotactique, pour une vitesse de refroidissement de 5 $°C/min$, a l'aide d'un microscope sous lumière polarisée 190
IV.28 Évolution de la cristallinité relative et croissance des cristaux pour une vitesse de refroidissement de $5°C/min$ 191

IV.29 Dérivée par rapport au temps de la température au centre du polymère pour les mesures 3 et 4 . . . 192
IV.30 Identification simultanée de la conductivité thermiques des trois phases : solide, liquide et en cours de cristallisation à partir de la mesure 5 . . . 193
IV.31 Modélisation du milieu semi-cristallin en cours de cristallisation . . . 195
IV.32 Comparaison entre les évolutions de conductivités thermiques calculées et la loi de mélange pour différentes valeurs de la résistance thermique de contact entre les parties amorphes et semi-cristallines et entre les zones semi-cristallines 196
IV.33 Comparaison entre les évolutions de conductivités thermiques calculées et la loi de mélange pour une RTC=10^{-5} $m^2.K/W$ entre les parties amorphes et semi-cristallines et une RTC=10^{-4} $m^2.K/W$ entre les zones semi-cristallines avec $\lambda_c = 0,25\ W/(m.K)$ et $\lambda_a = 0,1\ W/(m.K)$ . . . 197

V.1 Absorbance de différents échantillons en fonction de la longueur d'onde de la lumière infrarouge . . . 202
V.2 Évolution de l'absorbance en fonction du pourcentage massique du polyéthylène 203
V.3 Évolution de la chaleur spécifique du PP SABIC en fonction de la température 204
V.4 Évolution du volume spécifique du PP SABIC en fonction de la température pour trois pressions différentes . . . 205
V.5 Modèle de Tait appliqué aux mesures PVT pour différentes pressions . . . 206
V.6 Évolution de la conductivité thermique du PP SABIC amorphe en fonction de la température . . . 207
V.7 Évolution de la conductivité thermique du PP SABIC solide en fonction de la température . . . 208
V.8 Détermination de la température de fusion thermodynamique du polypropylène 209
V.9 Courbes des flux de chaleur associées à la cristallisation isotherme à différentes températures . . . 210
V.10 Évolution de la cristallinité relative au cours des cristallisations isothermes à différentes températures . . . 211
V.11 Droites d'Avrami pour la cristallisation isotherme à différentes températures 211
V.12 Coefficients et exposants d'Avrami pour différentes températures de cristallisation isotherme . . . 212
V.13 Cristallinités relatives mesurées à partir d'essais isothermes en DSC et comparaison avec le modèle d'Avrami . . . 212
V.14 Cristallisation anisotherme : (a) Cycles de température appliqués (b) Courbes de flux de chaleur obtenues pour différentes vitesses de refroidissement . . . 213
V.15 Évolution de la cristallinité relative durant les cristallisations anisothermes pour différentes vitesses de refroidissement . . . 214
V.16 Fonction $K_{Nakamura}$ calculée à partir des essais non isothermes . . . 215
V.17 Coefficients de Nakamura calculés à partir des mesures isothermes et anisothermes . . . 215
V.18 Dispositif DSC Flash [6] . . . 216
V.19 Photographie du nano-échantillon de PP obtenu par microscopie optique . . . 217
V.20 Courbes de chauffage enregistrées en DSC Flash suite à des cristallisations à plusieurs vitesses de refroidissement . . . 218
V.21 Enregistrement des pics de fusion de la mésophase . . . 219

V.22 Évolution de l'enthalpie de la cristallisation froide en fonction de la vitesse de refroidissement . . . 220
V.23 Flux de chaleur enregistrés par la DSC Flash durant la cristallisation isotherme pour des températures entre 86°C et 118°C . . . 221
V.24 Évolution de la cristallinité relative durant la cristallisation isotherme pour des températures entre 86°C et 118°C . . . 221
V.25 Cycles de température appliqués pour la méthode discrète . . . 222
V.26 Chauffage à 1000 K/s pour différents temps de cristallisation à 120°C . . . 223
V.27 Évolution de l'enthalpie de fusion pour différents temps de cristallisation à 120°C 223
V.28 Paramètres d'Avrami du polypropylène copolymère . . . 225
V.29 Coefficients de Nakamura du polypropylène copolymère . . . 225
V.30 Temps de demi-cristallisation du polypropylène copolymère . . . 226
V.31 Comparaison des valeurs de conductivité identifiées par la méthode inverse avec les valeurs obtenues par la méthode flash, à l'état amorphe . . . 227
V.32 Comparaison des valeurs de conductivité identifiées par la méthode inverse avec les valeurs obtenues par la plaque chaude gardée, à l'état solide . . . 228
V.33 Gradients de température entre la peau et le centre de la matière des mesures 2 et 4 . . . 229
V.34 Reconstruction du profil de température au centre à partir des conductivités identifiées et de la loi de mélange . . . 230
V.35 Niveaux de température et de cristallinité relative associées aux conductivités thermiques identifiables par les mesures 2, 3 et 6 . . . 231
V.36 Conductivités thermiques identifiées en cours de cristallisation par les trois modes de refroidissement . . . 231
V.37 Évolution de la conductivité thermique effective en fonction de la cristallinité relative pour les trois modes de refroidissement . . . 232
V.38 Image de la croissance des cristaux du polypropylène copolymère, pour une vitesse de refroidissement de 5 $°C/min$, à l'aide d'un microscope à lumière polarisée . . . 233
V.39 Évolution de la cristallinité relative obtenues pour les modes de refroidissement 2, 3 et 6 en fonction de la température . . . 234
V.40 Dérivée par rapport au temps de la température au centre du polymère pour les mesures 2 et 5 . . . 235
V.41 Profils de température enregistrés dans la matière pour les mesures 1,4 et 7 . 236

Liste des tableaux

I.1 Valeurs de K_{Avrami} en fonction des paramètres de la théorie d'Hoffman-Lauritzen 19
I.2 Valeurs de n selon les types de géométries et de germination 20

II.1 Positions des trois thermocouples dans les deux pièces moulées dans le moule instrumenté et leurs épaisseurs 83
II.2 Temps de calcul pour $n = 100$ 90
II.3 Temps de calcul pour $\Delta t = 0,1\ s$ 90

III.1 Propriétés thermophysiques implémentées dans le modèle numérique 110
III.2 Niveaux de température et de cristallinité relatives des conductivités thermiques identifiables pour un refroidissement à une vitesse de 30 $°C/min$ 112
III.3 Niveaux de température et de cristallinité relatives des conductivités thermiques identifiables pour un refroidissement à une vitesse de 1 $°C/s$ 114
III.4 Les modes de refroidissement appliqués 120
III.5 Valeurs des paramètres de l'algorithme génétique 128
III.6 Valeurs des paramètres de la méthode du point-intérieur 130
III.7 Valeurs des paramètres de l'algorithme d'optimisation par essaim de particules 132
III.8 Pourcentages d'erreur sur les conductivités identifiées, en cours de cristallisation, par le PSO couplé avec la méthode du point intérieur 134
III.9 Pourcentages d'erreur sur les conductivités identifiées, en cours de cristallisation, par le GA couplé avec la méthode du point intérieur 134
III.10 Masse volumique et chaleur spécifique de l'homopolymère et du copolymère à l'état solide et liquide 149
III.11 Les modes de refroidissement appliqués et les nombre de conditionnement de la phase liquide 150
III.12 Erreurs relatives associées à l'identification des conductivités de la phase liquide par notre méthode 151
III.13 Les modes de refroidissement appliqués et les nombre de conditionnement de la phase solide 152
III.14 Les modes de refroidissement appliqués et les nombre de conditionnement de la phase solide 155

IV.1 Chaleur spécifique des phases amorphe et solide du PP MOPLEN en fonction de la température 162
IV.2 Masse volumique des phases amorphe et solide en fonction de la température . 164
IV.3 Les modes de refroidissement appliqués sur le PP MOPLEN 171
IV.4 Valeurs des paramètres de l'algorithme génétique 171
IV.5 Valeurs des paramètres de la méthode du point-intérieur 172

IV.6 Composantes identifiables de la matrice de conductivité selon la troisième mesure 181
IV.7 Exemple d'une double interpolation linéaire pour obtenir la conductivité thermique effective 186

V.1 Chaleur spécifique des phases amorphe et solide en fonction de la température 204
V.2 Masse volumique des phases amorphes et semi-cristallines du PP SABIC en fonction de la température à une pression de 12 *bars* 206
V.3 Modes de refroidissement appliqués sur le polypropylène copolymère 227
A.1 Composantes identifiables de la matrice de conductivité selon la troisième mesure du PP MOPLEN 244

Nomenclature

Lettres latines

Symbole	Description	Unité
a	Diffusivité thermique	m^2/s
Bi	Nombre de Biot	-
$BFGS$	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno	-
CAO	Conception associée par ordinateur	-
cor	Matrice de corrélation	-
c_p	Chaleur spécifique	$J/(kg.K)$
DSC	Differential scanning caloritmetry	-
E	Espérance	-
Fo	Nombre de Fourier	-
$FTIR$	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	-
G	Vitesse de croissance	m/s
h	Coefficient d'échange	$W/(m^2.K)$
$HDPE$	Polyéthylène haute densité	–
$HIPS$	High impact polystyrène	–
i	Nombre de niveaux de cristallinité relative de la matrice de la conductivité thermique de la phase de cristallisation	–
iPP	Polypropylène isotactique	–
I_p	Degré de polymérisation	–
IRO	Intermediate-range order	–
j	Nombre de niveaux de température de la matrice de conductivité thermique de la phase de cristallisation	–
k	Nombre de niveaux de température du vecteur de conductivité thermique de la phase amorphe	–
K_{Av}	Coefficient d'Avrami	s^{-1}
K_{Nak}	Coefficient de Nakamura	s^{-n}
L	Épaisseur	mm
L_c	Épaisseur des lamelles cristallines	nm
$LDPE$	Polyéthylène basse densité	–
$LLDPE$	Polyéthylène basse densité linéaire	–
$LVDT$	Linear Variable Differential Transformer	-
m	Masse	kg
M_n	Masse molaire moyenne en nombre	g/mol

M_w	Masse molaire moyenne en poids	g/mol
$MDPE$	Polyéthylène à densité moyenne	-
n	Exposant d'Avrami	–
n_m	Nombre de mailles	-
n_t	Nombre de pas de temps	-
p	Nombre de niveaux de température du vecteur de conductivité thermique de la phase semi-cristalline	–
P	Pression	Pa
PA	Polyamide	-
PC	Polycarbonate	-
PE	Polyéthylène	-
$PEEK$	Poly-éther-éther-cétone	-
PET	Poly(téréphtalate d'éthylène)	-
PLA	Acide polylactique	-
POM	Polyoxyméthylène	-
PP	Polypropylène	-
PVC	Poly(chlorure de vinyle)	-
$PVDF$	Poly(fluorure de vinylidène)	–
$P(VDF-TrFE)$	Copolymère de trifluoroéthylène de vinylidène	–
PvT	Pression Volume Température	-
PS	Polystyrène	–
R^*	Rayon critique	m
RTC	Résistance thermique de contact	$m^2.K/W$
S	Section	m^2
$SAXS$	Small-angle X-ray scattering	-
t	Temps	s
T	Température	$°C$
T_c	Température de cristallisation	$°C$
T_f	Température de fusion	$°C$
T_f^0	Température de fusion thermodynamique	$°C$
T_g	Température de transition vitreuse	$°C$
$WAXD$	Wide-angle X-ray diffraction	-

Lettres grecques

Symbole	**Description**	**Unité**
α	Cristallinité relative	-
Δg	Enthalpie libre du système	J
Δg_s	Enthalpie libre associée a la formation d'interfaces fondu-cristal	J
Δg_v	Enthalpie libre de la transformation d'un volume fondu en cristal	J
ΔH	Enthalpie de cristallisation	J/kg
ΔH_f	Enthalpie de fusion	J/kg

Δt	Pas de temps	s
ΔT	Degré de surfusion	$°C$
Δx	Pas d'espace	mm
λ	Conductivité thermique	$W/(m.K)$
λ_a	Conductivité thermique de la phase amorphe	$W/(m.K)$
λ_{sc}	Conductivité thermique de la phase semi-cristalline	$W/(m.K)$
ν	Volume spécifique	m^3/kg
ρ	Masse volumique	kg/m^3
σ	Enthalpie libre de surface cristal-liquide	J/m^2
ϕ	Flux thermique surfacique	W/m^2

Introduction générale

Les matériaux polymères et composites sont largement utilisés dans le domaine industriel compte tenu de leurs vastes gammes de caractéristiques. Leur diversité et leur polyvalence incitent à leur utilisation dans la production industrielle et augmentent le nombre de leurs usages. Les procédés de fabrication les plus couramment utilisés sont l'injection et l'extrusion durant lesquels ces matériaux subissent une séquence de changements de phase.

Afin de contrôler la qualité des produits, les transferts thermiques ayant lieu, au cours des phases de production, devront être estimés avec précision. En effet, une prédiction inexacte du refroidissement de la matière est capable de générer des défauts au niveau du produit final comme les contraintes résiduelles, le délaminage et les porosités. La simulation des échanges thermiques exige une connaissance fiable de la cinétique de transformation de la matière et de ses propriétés thermophysiques qui sont la conductivité thermique, la chaleur spécifique et le volume spécifique. En réalité, ces propriétés sont facilement mesurables à l'état solide mais elles sont moins maîtrisées à l'état liquide ou fondu (pour les polymères semi-cristallins) et elles ne sont pas du tout maîtrisées en cours de transformation. Afin de dépasser cette contrainte, la majorité des études ont recours aux lois de mélange classiques pour décrire l'évolution des propriétés thermophysiques en fonction du degré de transformation de la matière. Il est thermiquement correct de modéliser la capacité thermique volumique par une loi de mélange étant donnée qu'il s'agit d'une propriétés extensive. Cependant, ces lois sont inappropriées pour la conductivité thermique qui n'est pas une propriété extensive. Dans le cas des études sur les polymères thermoplastiques, la conductivité thermique est représentées par une loi de mélange basée sur les conductivités thermiques des états amorphe et semi-cristallin. L'utilisation non adéquate de cette loi est fréquemment justifiée par le faible écart entre les conductivités thermiques des phases amorphe et semi-cristalline. Cependant, l'augmentation proportionelle de la conductivité thermique en fonction du degré de transformation de la matière est discutable dépendamment des différents phénomènes physiques qui peuvent avoir lieu. En effet, la conduction de la chaleur au niveau des matériaux polymères dépend principalement du libre parcours moyen des phonons. Toutefois, la nucléation des germes et la croissance des cristaux dans une matrice amorphe est accompagnée de mécanismes simultanés pouvant avoir des effets contradictoires sur la conduction de la chaleur. C'est pour cette raison que la prédiction de l'évolution de la conductivité thermique durant le changement de phase de la matière est complexe et ne peut être limitée à une simple loi de mélange.

Aucun des travaux de caractérisation réalisés jusqu'à ce jour n'ont traité cette problématique. La dépendance de la conductivité thermique de deux champs couplés qui sont la température et le degré de transformation de la matière est le sujet principal de ce travail de recherche.

Dans ce contexte, une méthode inverse est élaborée afin d'identifier la variation de la conductivité thermique durant la transformation de la matière. Le problème inverse est résolu sans imposer préalablement un profil d'évolution à la conductivité thermique.

Cette étude comporte des travaux numériques autant que des manipulations expérimentales afin d'élaborer la méthode d'identification puis de la valider sur la base de mesures fines. Les étapes principales du travail ont consisté à concevoir le banc expérimental instrumenté permettant de contrôler la cristallisation du polymère thermoplastique. Un modèle numérique est ensuite associé au banc développé afin de reproduire les observations expérimentales puis un algorithme d'optimisation adéquat est sélectionné pour la résolution du problème inverse. La complexité de la résolution du problème non-linéaire est traitée en prenant en compte les potentielles sources d'erreur et corrélations entre les paramètres. La stratégie d'identification développée est appliquée sur un polymère thermoplastique pur et sur un copolymère. La réalisation de l'identification sur chaque matériau a exigé une campagne expérimentale préalable afin de caractériser ses propriétés thermophysiques ainsi que sa cinétique de cristallisation.

Les évolutions de la conductivité thermique identifiées en fonction de la température et de la cristallinité relative n'ont pas un aspect linéaire contrairement à la loi de mélange. Il a été observé que les profils obtenus reproduisent le comportement thermique du polymère thermoplastique durant sa cristallisation avec plus d'exactitude que la loi de mélange. Ces constatations soulignent alors le manque de fiabilité de cette dernière. Dans le but d'interpréter les variations de conductivité thermique obtenues, plusieurs hypothèses ont été proposées notamment des résistances thermiques de contact aux interfaces des cristaux et des zones amorphes ainsi que le changement du régime de croissance des cristaux.

Ce manuscrit de thèse est constitué de cinq chapitres qui décrivent les aspects principaux de la caractérisation, de l'élaboration de la méthode inverse et des résultats obtenus.

Le premier chapitre se focalise sur une étude bibliographique des matériaux polymères, leurs principales caractéristiques ainsi que les théories décrivant la cristallisation des polymères thermoplastiques. La notion de conductivité thermique des polymères semi-cristallins est présentée dans une deuxième partie. La conduction de la chaleur au niveau des matériaux polymères à partir des phonons est alors expliquée ainsi que les phénomènes ayant un impact sur la propagation de ceux-ci. Cette notion théorique a pour but de mettre en relief la complexité de l'évolution de la conductivité thermique des polymères thermoplastiques, notamment durant leur changement de phase. Les méthodes de caractérisation traditionnelles sont également décrites ainsi que leurs utilisations dans des études précédentes. Il est ainsi conclu qu'aucune étude de la littérature a traité la problématique de l'évolution de la conductivité thermique durant le changement de phase de la matière. Les caractérisations sont limitées aux phases fixes : amorphe et semi-cristalline et non pas durant la transition d'une phase à l'autre. Des méthodes inverses établies pour estimer les valeurs des conductivités thermiques des états solide et liquide d'un polymère thermoplastique sont présentées. En effet, la phase de cristallisation n'a pas été prise en compte dans les calculs d'identification. C'est pour cette raison que notre méthode d'identification établie est consacrée en premier lieu à la phase de cristallisation.

Le deuxième chapitre présente les aspects expérimentaux et numériques de la méthode inverse établie. Le banc expérimental apte à réaliser la cristallisation anisotherme du polymère thermoplastique est décrit. Une instrumentation adéquate est réalisée afin de capter l'évolution de la température au coeur du polymère durant sa cristallisation anisotherme. En outre, un modèle numérique en différences finis est développé pour reproduire l'application expérimentale. Ce modèle simule les évolutions de la température et de la cristallinité relative, qui sont deux champs couplés, à différentes positions dans l'épaisseur de la pièce réalisée. Le modèle numérique associé aux mesures expérimentales constituent la base de la stratégie d'identification développée.

Le troisième chapitre est dédié au développement numérique de la méthode d'identification. La méthodologie de cette approche et ses limites sont présentées. L'étude de sensibilité de la température du polymère en cours de cristallisation a démontré que les conductivités thermiques identifiables sont majoritairement dépendantes de la vitesse de refroidissement imposée. Cette constatation souligne le fait que la vitesse de refroidissement de la matière délimite la précision de l'estimation et sa faisabilité. Un algorithme d'optimisation hybride combinant un algorithme génétique avec la méthode du point intérieur a été sélectionné pour la résolution du problème inverse. La robustesse de cette méthode d'identification est vérifiée en prenant en compte les potentielles sources d'erreurs. En effet, plusieurs éléments de la méthode inverse ont des impacts directs sur les résultats de l'estimation comme les bruits de mesure expérimentaux, les incertitudes sur les paramètres supposés connus et l'intrusivité des instruments de mesure.

Le quatrième chapitre s'intéresse à l'application de la méthode inverse développée sur un polypropylène homopolymère. Les propriétés thermophysiques de ce polymère thermoplastique et sa cinétique de cristallisation ont été préalablement caractérisées dans une autre thèse. Des mesures de température dans la matière durant sa cristallisation sont réalisées à l'aide du banc expérimental et sont par la suite implémentées dans la méthode d'estimation. D'une part, une première identification des conductivités thermiques des phases liquide et solide est réalisée et les résultats sont comparés avec les conductivités mesurées à partir des outils de caractérisation usuels. D'autre part, les évolutions de la conductivité thermique en fonction de la température et de la cristallinité relative sont obtenues pour plusieurs modes de refroidissement appliqués. Ces profils sont comparés avec la loi de mélange afin d'évaluer la fiabilité de cette dernière. Les évolutions de conductivités obtenues en cours de cristallisation sont interprétées par des observations microscopiques de la croissance des cristaux. Des phénomènes ayant un effet sur le libre parcours moyen des phonons, responsable de la conduction de la chaleur, sont alors proposés afin d'analyser les évolutions de conductivités obtenues. En outre, un modèle numérique simple simulant le transfert de chaleur dans un milieu semi-cristallin, durant la croissance des cristaux, est réalisé afin de calculer l'évolution de la conductivité thermique effective en fonction de la cristallinité relative. Ce modèle permet de mettre en relief l'effet prépondérant de la résistance thermique de contact aux interfaces des cristaux et de la partie amorphe, d'une part, et aux interfaces des cristaux en contact, d'une autre part, sur la conduction du flux thermique.

Le cinquième chapitre est consacré à l'application de la méthode d'identification sur un polypropylène copolymère. La caractérisation de la cinétique de cristallisation de ce polymère est alors réalisée à partir de mesures calorimétriques en DSC classique et en DSC flash. Ses propriétés thermophysiques à l'état liquide et solide sont également caractérisées par les

outils usuels. Les mêmes procédures de mesure et d'identification sont effectuées pour extraire l'évolution de la conductivité thermique des états liquide, solide et durant le changement de phase de ce copolymère. La qualité de l'estimation est évaluée selon les différents modes de refroidissement adoptés. Les profils de température calculés à partir des conductivités thermiques identifiées et de la loi de mélange sont également comparés. Les évolutions de conductivité obtenues, en cours de cristallisation, sont expliquées en perspectives du régime de croissance des cristaux du copolymère et du changement de ce régime pour les températures atteintes par notre banc expérimental.

Chapitre I

Etude bibliographique

Sommaire

I.1 Introduction **7**
I.2 Les polymères **7**
I.2.1 Définitions 7
I.2.2 Les thermoplastiques et les thermodurcissables 8
I.2.3 Les classes de polymères thermoplastiques 9
I.2.4 Les procédés de mise en forme des polymères thermoplastiques . . 10
I.3 La cristallisation des thermoplastiques **12**
I.3.1 Microstructure des polymères semi-cristallins 12
I.3.2 La température de fusion thermodynamique 14
I.3.3 Les mécanismes de cristallisation à l'échelle microscopique 15
I.3.4 Les mécanismes de cristallisation à l'échelle macroscopique 18
I.3.5 La cristallisation secondaire 21
I.3.6 Couplage entre la cinétique de cristallisation et la thermique du procédé 22
I.4 La conductivité thermique des polymères **23**
I.4.1 Introduction à l'étude des transferts thermiques 24
I.4.2 La conductivité thermique des polymères amorphes 28
I.4.3 La conductivité thermique des polymères semi-cristallins 30
I.4.4 Conclusion partielle 33
I.5 Outils usuels de caractérisation des propriétés thermophysiques des polymères semi-cristallins **33**
I.5.1 La chaleur spécifique 34
I.5.2 Le volume spécifique 36
I.5.3 La conductivité thermique 38
I.6 Etat de l'art sur les résultats de caractérisation des propriétés thermophysiques des polymères amorphes et semi-cristallins **44**
I.6.1 Effet de la température sur les propriétés thermophysiques des polymères 44
I.6.2 Effet de la cristallinité sur la conductivité thermique des polymères semi-cristallins 50
I.6.3 Evolution de la diffusivité thermique en cours de cristallisation . . 52

I.7 Les problèmes inverses en thermique **54**
I.7.1 Contexte et application 54
I.7.2 Principe des méthodes inverses 55
I.7.3 La fonction objectif 56
I.7.4 Les algorithmes d'optimisation 57
I.7.5 Etat de l'art sur l'estimation des propriétés thermophysiques par méthodes inverses 66
I.8 Conclusion du premier chapitre **72**

I.1 Introduction

Ce premier chapitre comporte une étude bibliographique complète de l'ensemble des thématiques abordé par ce travail. En premier lieu, on présente brièvement les polymères thermoplastiques ainsi que leurs classes et les étapes principales des procédés de mise en forme. La cristallisation des polymères thermoplastiques est par la suite détaillée et on s'intéresse aux approches théoriques décrivant les mécanismes de germination et de croissance ainsi qu'aux modèles des cinétiques de cristallisation. La troisième section de ce chapitre est dédiée aux mécanismes de conduction de la chaleur au niveau des polymères. On souligne dans cette partie les phénomènes ayant lieu à l'échelle microscopique et qui assurent la conduction du flux thermique dans les milieux semi-cristallins. Cette étude est présentée pour mettre en évidence la complexité de la prédiction de l'évolution de la conductivité thermique d'un polymère durant son changement de phase. Il est ainsi montré que plusieurs mécanismes, ayant des effets contradictoires sur la conduction de la chaleur, peuvent se dérouler simultanément. On décrit dans la quatrième section les outils de caractérisation classiques des propriétés thermophysiques ainsi que leurs protocoles expérimentaux en vue de les utiliser ultérieurement dans les chapitres suivants. La dernière section se focalise sur le principe des méthodes inverses, leurs fréquentes applications et les techniques d'identification adoptées. Un état de l'art sur l'utilisation des méthodes inverses pour identifier les propriétés thermophysiques des matériaux est présenté pour mettre en évidence la diversité de leur utilisation. Ce chapitre est ensuite conclu par un positionnement de nos travaux par rapport à la littérature et les principaux objectifs scientifiques.

I.2 Les polymères

I.2.1 Définitions

Un polymère est un ensemble de macromolécules qui associent par des liaisons covalentes des motifs monomères. Une chaîne possédant deux extrémités est dite linéaire, alors qu'en présence de chaînes latérales de longueurs importantes elle est dite branchée. Les motifs monomères composants le squelette du polymère peuvent être identiques ou différents. Dans le cas où le motif est identique le long de la chaîne, on parle d'homopolymère et de copolymères lorsqu'ils sont différents. La synthèse d'un polymère produit une distribution de macromolècules de tailles différentes. Ainsi, la constitution d'un polymère est décrite par une distribution discrètes de n_i chaînes de masses molaires respectives M_i.
La masse molaire moyenne en nombre M_n est définie par :

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \tag{I.1}$$

La masse molaire en poids M_w est définie par :

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \tag{I.2}$$

L'indice de polymérisation I_p caractérisant la largeur de distribution est définie par :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n} \tag{I.3}$$

I.2.2 Les thermoplastiques et les thermodurcissables

Les polymères sont classés en deux types qui se distinguent selon leur morphologie : les polymères thermoplastiques et les polymères thermodurcissables. Ainsi, les polymères thermodurcissables sont formés de monomères liés grâce à des liaisons covalentes, ce qui leur confère une structure tridimensionnelle (réticulée). La formation d'un polymère thermodurcissable est appelée réticulation. Cette réaction chimique fait intervenir une résine thermodurcissable et un catalyseur. La résine réagit sous l'action de la chaleur en présence du réactif et forme une structure stable, rigide et possédant une résistance thermomécanique et chimique. La réticulation des polymères thermodurcissables est généralement considérée irréversible. Ils sont infusibles ce qui rend leur transformation et leur recyclage difficiles. Pour ce qui concerne les polymères thermoplastiques, ils sont composés de macromolécules liées entre elles par des liaisons secondaires (force de Van der Waals ou dipolaire, liaison hydrogène...). Cette structure leur permet de subir des changements de phase réversibles à plusieurs reprises sans causer une dégradation importante du polymère. Les matrices thermoplastiques qui ont été développées à partir des années 1970 présentent certains avantages par rapport aux matrices thermodurcissables. Elles se distinguent par une meilleur tenue à l'impact et à la fatigue, un cycle de transformation plus court et une conservation sous forme de semi-produits facilitée. On distingue deux types de polymères thermoplastiques : les polymères thermoplastiques amorphes et semi-cristallins selon la configuration de leurs chaînes.

Le polymère thermoplastique amorphe possède une configuration enchevêtrée des chaînes qui est caractérisée par une température de transition vitreuse T_g. La transition vitreuse correspond au passage de l'état vitreux du polymère à son état caoutchoutique, ou vice versa. Cette transformation a lieu par rupture des liaisons faibles de la phase amorphe.

Contrairement aux polymères thermoplastiques amorphes, les polymères thermoplastiques semi-cristallins sont caractérisés par une structure ordonnée à grande échelle et sont constitués de chaînes agencées régulièrement. Leur structure organisée est formée de mailles cristallines qui se répètent de façon périodique, améliorant leurs propriétés mécaniques et thermiques. L'arrangement compact des chaînes explique le fait que l'état cristallin possède un volume spécifique inférieur à celui de l'état amorphe et une plus grande rigidité. La transition de l'état solide à l'état fondu de la structure cristalline a lieu à la température de fusion T_f. Notons que le polymère ne se trouve jamais à l'état 100% cristallin et qu'une fraction de sa structure reste à l'état amorphe d'où la dénomination d'état semi-cristallin des polymères thermoplastiques. On déduit alors que les polymères semi-cristallins sont caractérisés par deux températures principales : la température de transition vitreuse T_g et la température de fusion T_f. La fusion a lieu lors du chauffage du polymère alors que la cristallisation (passage de l'état amorphe à l'état semi-cristallin) a lieu durant son refroidissement qui peut être isotherme ou anisotherme. La cristallisation a lieu dans une plage de température comprise entre T_g et T_f. La cristallisation et la fusion sont des transformations du premier ordre (discontinuité de l'enthalpie : absorption ou dégagement de chaleur latente) alors que la transition vitreuse est une transformation du second ordre (discontinuité de la dérivée de l'enthalpie : sans absorption ou dégagement de chaleur latente).

I.2.3 Les classes de polymères thermoplastiques

Les polymères thermoplastiques sont largement utilisés dans le milieu industriel compte tenu de la réversibilité de leur changement de phase. Durant les dernières années, l'utilisation des matrices thermoplastiques a été considérablement étendue puisqu'elles présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux matrices thermodurcissables :

- il est possible de conserver les polymères thermoplastiques sous la forme de semi-produits à la température ambiante et pour de longues durées.
- leurs cycles de transformation sont plus courts que ceux des polymères thermodurcissables.
- les polymères thermoplastiques possèdent généralement une meilleure résistance à l'impact et à la fatigue.
- la potentialité de recyclage des polymères thermoplastiques est supérieure à celle des polymères thermodurcissables.

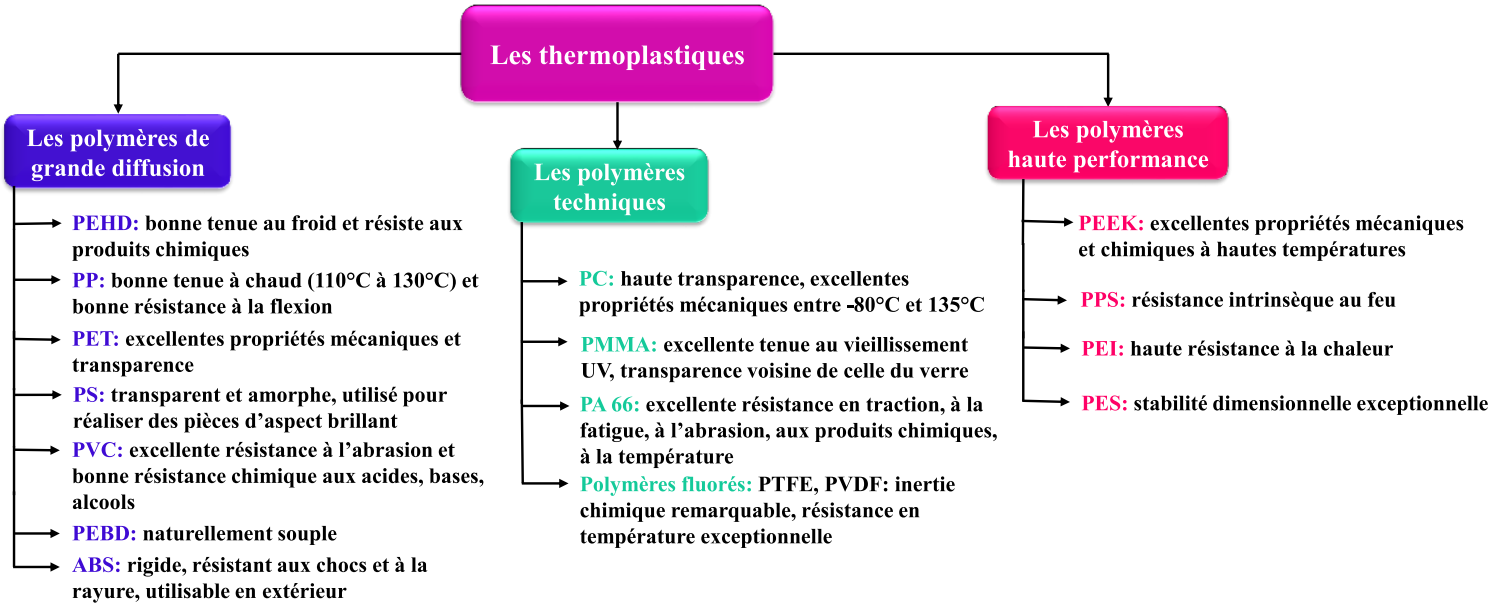


FIGURE I.1 – Classes de quelques polymères thermoplastiques usuels et leurs principaux avantages

On distingue trois classes principales de polymères thermoplastiques :

- les polymères de grande diffusion qui présentent un bon compromis entre le coût des produits et leurs performances. La limite de leur tenue thermomécanique, sans renfort, se situe entre 60°C et 90°C.
- les polymères techniques dont la tenue mécanique, sans renfort, est comprise entre 60°C et 120°C.
- les polymères hautes performances ayant une tenue mécanique limite de l'ordre de 140°C.

Les différents polymères thermoplastiques appartenant à ces trois classes, ainsi que leurs principaux avantages sont regroupés sur la Figure I.1. Grâce à leurs amples gammes de caractéristiques ainsi que leur polyvalence, ils constituent l'essence d'une multitude de pro-

duction. Ils sont ainsi utilisés dans la fabrication d'une large variété de produits nécessaires à notre quotidien tels que : des emballages alimentaires, des pièces automobiles, des films agricoles, des câbles et même dans des applications de type aéronautique.

I.2.4 Les procédés de mise en forme des polymères thermoplastiques

Compte tenu de l'importance économique des polymères thermoplastiques, l'élaboration des produits à partir de l'état fondu joue un rôle prépondérant. La mise en forme des polymères thermoplastiques consiste principalement à mélanger le polymère avec différents produits (stabilisants, lubrifiants, plastifiants, charges...) pour réaliser une formulation qui est le plus souvent commercialisée sous la forme de granulés ou de poudre. Ce mélange est ensuite fondu par conduction thermique depuis les parois de l'outillage de mise en forme et par application d'énergie mécanique (cas de l'injection et de l'extrusion). La matière liquide, souvent très visqueuse, est alors poussée dans un outillage qui donne une première forme au produit (tube, film, jonc, pièce injectée, etc). La matière thermoplastique prend forme durant son refroidissement et peut être soumise, dans certains cas, à un étirage afin d'obtenir le produit final (pultrusion, ou soufflage). Les propriétés du polymère vont principalement dépendre de sa micro-structure finale qui s'est développée durant le refroidissement. La vitesse de refroidissement ainsi que les éventuels étirements appliqués ont une influence très importante sur l'évolution des propriétés lors du changement de phase de la matière. La Figure I.2 illustre les étapes générales de la mise en forme des polymères thermoplastiques. Les procédés principaux de fabrication sont l'injection et l'extrusion, durant lesquels les polymères subissent plusieurs changements de phase conformément à la description présentée préalablement [21].

Une estimation exacte des transferts thermiques ayant lieu durant les transformations, est cruciale pour contrôler la qualité finale des produits. En effet, une prédiction correcte du comportement thermique des matériaux permet d'éviter la génération de défauts au niveau des produits fabriqués comme les porosités, la délamination et les contraintes résiduelles [22]. Par ailleurs, une simulation précise des transferts thermiques nécessite la connaissance de la cinétique de transformation de ces matériaux ainsi que leurs propriétés thermophysiques qui sont la conductivité thermique, la chaleur spécifique et la densité. En réalité, ces propriétés sont assez facilement identifiables à l'état solide mais leurs mesures sont moins maîtrisées à l'état liquide (pour les polymères thermoplastiques) et elles ne sont pas du tout maîtrisées en cours de transformation. Comme mentionné précédemment (Section I.2.2), les polymères thermoplastiques subissent la fusion et la cristallisation selon les conditions de mise en forme. La littérature comporte plusieurs modèles théoriques visant à estimer la conductivité thermique effective d'un milieu hétérogène comme les matériaux composites. Ces modèles ont été adoptés aussi pour modéliser l'évolution de la conductivité thermique des thermoplastiques en cours de cristallisation. En effet, le pourcentage de fibre est remplacé par la cristallinité relative α (facteur adimensionnel qui manifeste l'avancement relatif de la transformation). On considère alors que les cristaux formés, ayant une conductivité thermique λ_{sc}, sont intégrés dans une matrice amorphe de conductivité λ_a.

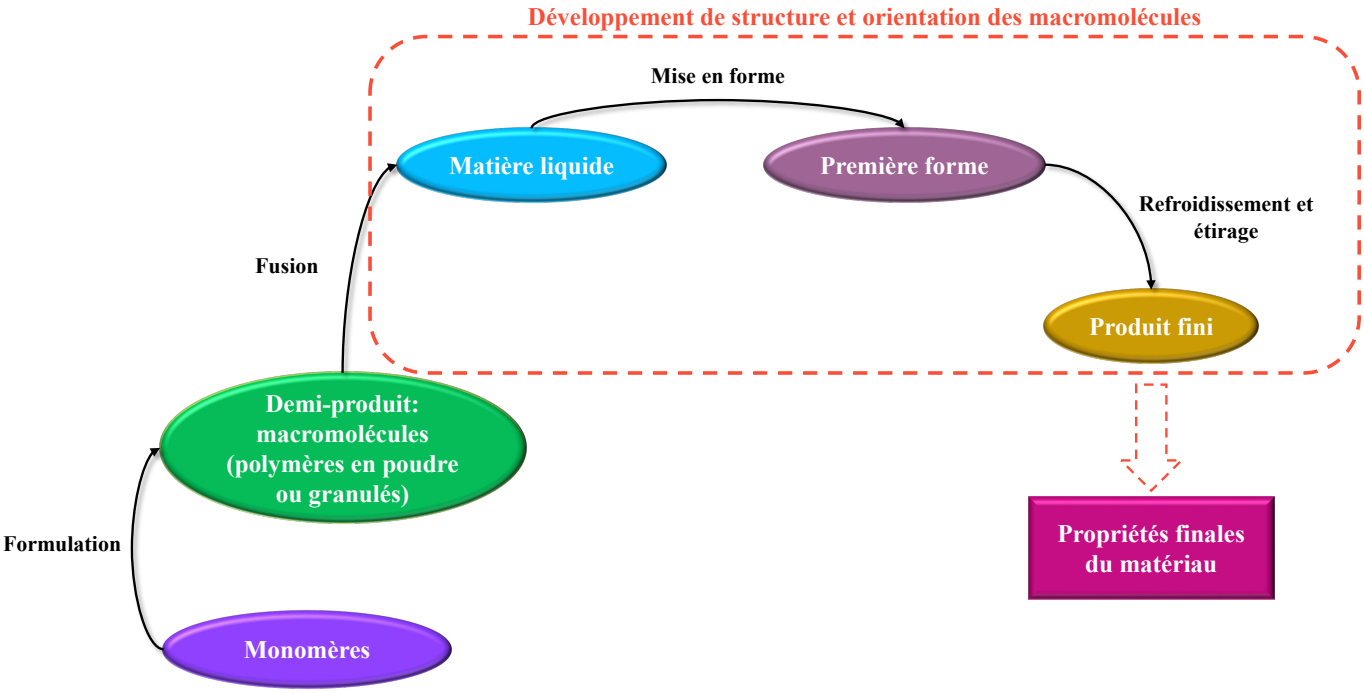


FIGURE I.2 – Schéma général de la mise en oeuvre des polymères thermoplastiques

Les modèles les plus utilisés sont les suivants :

1. Le modèle de Maxwell [23]

$$\lambda = \lambda_a \frac{\lambda_{sc} + 2\lambda_a + 2\alpha(\lambda_{sc} - \lambda_a)}{\lambda_{sc} + 2\lambda_a - \alpha(\lambda_{sc} - \lambda_a)} \tag{I.4}$$

2. Le modèle de Rayleigh [24]

$$\lambda = \lambda_a[1 - \frac{2\alpha}{\gamma + \alpha - \frac{C_1}{\gamma}\alpha^4 - \frac{C_2}{\gamma}\alpha^8}] \tag{I.5}$$

   Avec $\gamma = \frac{\lambda_a + \lambda_{sc}}{\lambda_a - \lambda_{sc}}$, $C_1 = 0.3058$ et $C_2 = 0.034$.

3. Le modèle de Springer et Tsai [25]

$$\lambda = \lambda_a \left(1 - 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} + \frac{1}{B}\left(\pi - \frac{4}{\sqrt{1 - B^2\frac{\alpha}{\pi}}} tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{1 - B^2\frac{\alpha}{\pi}}}{1 + B\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}}\right)\right)\right) \tag{I.6}$$

   Avec $B = 2(\frac{\lambda_a}{\lambda_{sc}} - 1)$

Le Goff *et al.* [17] ont comparé les évolutions de la conductivité en fonction de la cristallinité relative calculées à l'aide de ces modèles et d'une loi de mélange classique :

$$\lambda = \lambda_{sc} \times \alpha + \lambda_a \times (1 - \alpha) \tag{I.7}$$

Il a été remarqué que les évolutions des conductivités calculées par les différents modèles sont semblables étant donné que l'écart entre les conductivités des phases amorphes et semi-cristallines est faible. Cependant, les lois de mélanges sont inappropriées pour la conductivité thermique qui n'est pas une grandeur extensive contrairement à la masse volumique et à la capacité thermique.

I.3 La cristallisation des thermoplastiques

La cristallisation est un phénomène thermodynamique qui se caractérise par le passage d'une structure désordonnée connue sous le nom d'état d'amorphe à une structure ordonnée nommée cristalline. Le polymère étant à l'état fondu, caractérisé par la mobilité de ses chaînes, il subit cette transition en dégageant une énergie appelée chaleur latente de cristallisation. Ce phénomène est lié à la diffusion et au réarrangement des chaînes à l'état fondu lui attribuant ainsi un caractère cinétique. La connaissance des phénomènes décrivant la cristallisation des polymères thermoplastiques est fondamentale pour modéliser leurs comportements thermiques. On s'intéresse dans cette section à décrire la morphologie cristalline et les mécanismes de germination et de croissance des cristaux. Dans un second temps, les modèles cinétiques permettant de modéliser le changement de phase du polymère sont présentés en détail.

I.3.1 Microstructure des polymères semi-cristallins

La morphologie des structures cristallines dépend principalement des conditions de cristallisation et de l'état initial de la partie amorphe (solution diluée ou à l'état fondu). Les conditions de cristallisation sont considérées non statiques lorsque des conditions mécaniques (écoulement de matière, cisaillement, étirement) ou thermiques (vitesse de refroidissement ou gradient thermique) sont appliquées sur le polymère. Ces conditions ont un impact prépondérant sur la morphologie de la structure cristalline.

L'aptitude d'un polymère à se cristalliser repose sur sa stéréorégularité ou tacticité [26]. Cette dernière est définie selon la disposition des groupements portés par des carbones asymétriques composant l'unité principale des chaînes moléculaires. Elle correspond au degré et à la forme de régularité contenus dans la chaîne moléculaire (Figure I.3) :

- Isotactique : les groupements sont positionnés uniformément dans le plan, la chaîne moléculaire est alors symétrique.
- Syndiotactique : les groupements sont réparties alternativement dans le plan.
- Atactique : les groupements sont répartis aléatoirement dans le plan.

On note que la symétrie des chaînes moléculaires favorise leur organisation. Ainsi, les chaînes présentant une stéréogularité comme les regroupements isotactiques et syndiotactiques sont capables de se cristalliser. En absence de symétrie (groupements atactiques), la cristallisation est difficile voire impossible, on parle alors de polymère amorphe. Dans certains cas exceptionnels comme pour le poly(chlorure de vinyle) (PVC), la cristallisation des polymères atactiques peut avoir lieu si les groupes portés par les carbones asymétriques sont peu encombrants.

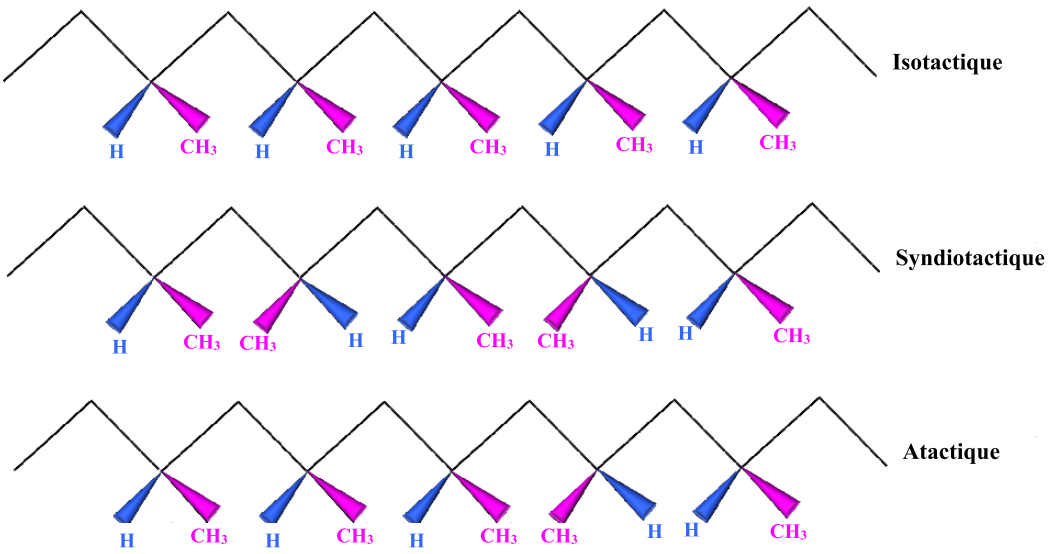


FIGURE I.3 – Tacticité (exemple du polypropylène)

La maille cristalline est constituée d'un assemblage périodique de chaînes liées entre elles par des liaisons de Van der Walls ou des ponts d'hydrogène. La maille constitue l'unité répétitive de la chaîne moléculaire. La présence d'imperfection au niveau de la chaîne et sa tacticité joue un rôle fondamental dans son inclusion ou exclusion de la maille cristalline d'où l'aspect semi-cristallin des polymères.

Les entités de base de la structure cristalline d'un polymère sont les lamelles. Elles sont formées de conformations de chaînes moléculaires à partir de l'état fondu et leur épaisseur est d'environ 10 nm [27]. Les chaînes moléculaires doivent se replier plusieurs fois pour former une lamelle puisque la longueur des chaînes est largement supérieure à l'épaisseur des lamelles. Durant le refroidissement d'un polymère semi-cristallin, les enchevêtrements induisent lors de la cristallisation la présence de nombreuses chaînes sur une lamelle existante, figeant celle-ci. On obtient alors un empilement parallèle de lamelles séparées les unes des autres par une phase amorphe. Les chaînes peuvent se replier dans la même lamelle (Figure I.4 (a)) ou bien pénétrer dans une autre lamelle formant ainsi une molécule de liaison (Figure I.4 (b)). Les chaînes de grandes masses molaires forment les lamelles principales alors que les chaînes de plus faibles masses molaires constituent des lamelles secondaires.

Les empilements de lamelles s'organisent et se croissent autour d'un centre nucléant (site de nucléation) formant une structure tridimensionnelle appelée sphérolite (Figure I.5). L'échelle caractéristique de cette structure est le micron. Le sphérolite est la morphologie de base résultant de la cristallisation statique des polymères semi-cristallins à l'état fondu. Les lamelles radiales développées sont séparées par des zones amorphes interlamellaires.

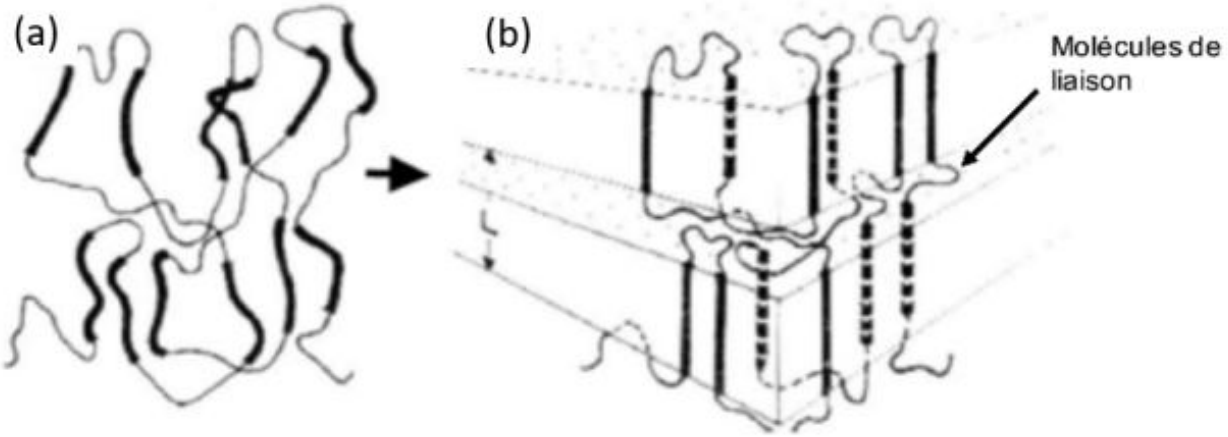


FIGURE I.4 – (a) Conformations des chaînes à l'état fondu (b) Alignement de conformations [1]

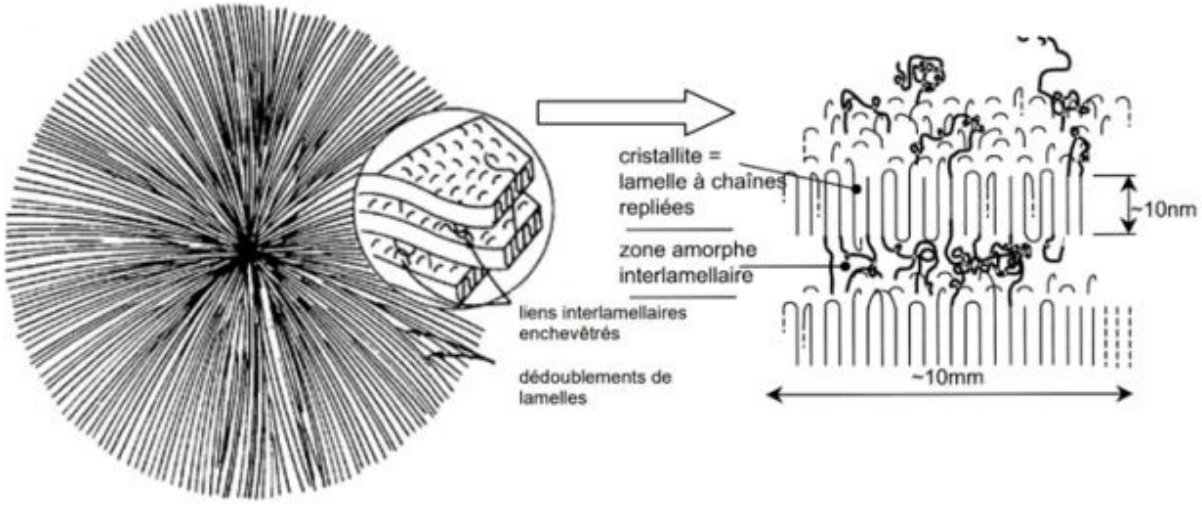


FIGURE I.5 – Représentation schématique d'un sphérolite [2]

I.3.2 La température de fusion thermodynamique

Selon le second principe de la thermodynamique, l'évolution spontanée d'un système à pression constante est accompagnée d'une diminution de son enthalpie libre G. La température de fusion thermodynamique T_f^0 est la température au niveau de laquelle l'enthalpie libre du polymère fondu est égale à celle d'un cristal parfait. La cristallisation d'un polymère, à une température T, est pilotée par son degré de surfusion définie par :

$$\Delta T = T_f^0 - T \tag{I.8}$$

La température de fusion thermodynamique peut être déterminée par deux méthodes :

1. La méthode de Gibbs-Thomson qui considère que les cristaux formés ont une dimension finie. La température de fusion T_f est alors dépendante de l'épaisseur des lamelles cristallines L_c. La température de fusion thermodynamique T_f^0 est déduite du tracé de

T_f en fonction de $\frac{1}{L_c}$ comme montré dans l'équation suivante :

$$T_f = T_f^0 \left(1 - \frac{2\sigma}{L_c \Delta H_f \rho}\right) \tag{I.9}$$

Où L_c est l'épaisseur des lamelles mesurée par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) [28] ou par microscopie électronique à transmission (TEM).
σ est l'enthalpie libre de surface cristal-liquide.
ΔH_f est l'enthalpie de fusion du cristal parfait.
ρ est la masse volumique du cristal.

2. La méthode d'Hoffman-Weeks [29] qui dérive de l'équation de Gibbs-Thomson. Un coefficient de proportionnalité γ, calculé à partir de l'épaisseur des lamelles cristallines, a été introduit :

$$\gamma = \frac{L_c \Delta H_f^0 (T_f^0 - T_c)}{2\sigma T_f^0} \tag{I.10}$$

La relation qui en découle est la suivante :

$$T_f = T_f^0 (1 - \frac{1}{\gamma}) \tag{I.11}$$

A partir de mesures calorimétriques, la méthode d'Hoffman-Weeks consiste à tracer la température de fusion T_f en fonction de la température de cristallisation T_c associée. La température de fusion thermodynamique correspond à l'intersection des droites $T_f = f(T_c)$ et $T_f = T_c$. Toutefois, cette méthode n'est pas applicable en cas d'épaississement des lamelles car l'hypothèse d'épaisseur des lamelles proportionnelles à $\frac{1}{\Delta T}$ n'est pas validée [30]. La relation $T_f = f(T_c)$ trouvée expérimentalement n'est plus linéaire.

I.3.3 Les mécanismes de cristallisation à l'échelle microscopique

Le phénomène de cristallisation se déroule selon deux mécanismes successifs : la germination et la croissance. Cette approche théorique a été décrite par Hoffman-Lauritzen [31] et a été ensuite remise à jour par Hoffman-Miller [32].

I.3.3.1 La germination

La germination ou la nucléation est l'apparition d'entité cristalline appelée germe dans la phase fondue. Cette dernière est thermodynamiquement viable lorsqu'elle dépasse une taille critique. Elle pourra ainsi croître selon différents régimes en fonction du degré de surfusion. A une température inférieure à T_f^0, la phase cristalline est plus stable que la phase liquide et inversement à une température supérieure à T_f^0.

Le processus de germination est impacté par plusieurs facteurs : la température, la présence d'impuretés ou d'agents nucléants ou même l'application de contraintes mécaniques comme un écoulement, une pression, un cisaillement...

La formation d'un germe résulte de deux mécanismes antagonistes du point de vue énergétique. La variation totale d'enthalpie libre du système est décrite par :

$$\Delta g = \Delta g_v + \Delta g_s \tag{I.12}$$

- Δg_v est la variation d'enthalpie libre correspondant à la transformation d'un volume fondu en cristal. Cette enthalpie est négative si $T < T_f^0$ et est proportionnelle au volume des germes. Ce terme augmente en valeur absolue avec l'augmentation du degré de surfusion ΔT.
- Δg_s est l'enthalpie libre associée à la formation d'interfaces fondu-cristal. Ce terme est toujours positif et est proportionnel à la surface totale d'interface.

La formation de germes stables nécessite que la somme des deux énergies dépasse une barrière de potentiel. La Figure I.6 représente l'exemple de la variation de l'enthalpie libre lors de la formation d'un germe sphérique. Le germe formé sera stable et continuera à croître uniquement si l'augmentation de sa taille engendre une diminution de l'enthalpie libre du système. Pour chaque niveau de température, un rayon critique R^* correspond au rayon au niveau duquel Δg atteint sa valeur maximale. Au delà de R^*, une diminution de Δg favorise la germination alors que dans le cas contraire le germe est instable et tend à disparaître. On remarque également que plus le degré de surfusion ΔT est important, plus le rayon critique est faible ce qui permet de faciliter la germination statique. Le même raisonnement s'applique dans le cas d'un germe non sphérique, mais en prenant en compte plusieurs paramètres dimensionnels [28]. On conclut que la surfusion est la variable principale gouvernant la vitesse de germination.

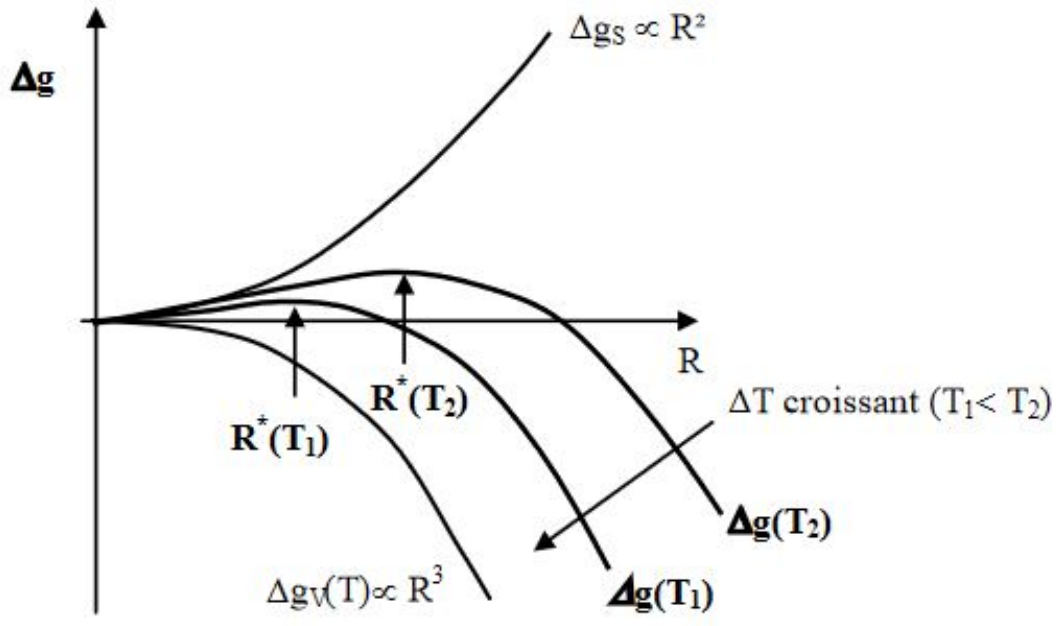


FIGURE I.6 – Enthalpie libre de formation d'un germe sphérique [3]

On distingue deux types de germination :

- la germination homogène qui correspond à l'apparition des germes directement dans la phase fondue. Cette germination est aussi dite germination primaire.

- la germination hétérogène qui correspond à la formation de germes à la surface de corps étrangers comme une impureté ou à la surface d'un agent nucléant ou des cristaux préalablement formés ou bien pas totalement fondu.

La germination est qualifiée de sporadique lorsque les germes potentiels sont activés tout au long de la cristallisation et d'instantanée dans le cas où tous les germes sont activés au début de la cristallisation.

I.3.3.2 La croissance

La croissance correspond au développement spatial des cristaux formés durant la germination à condition que le polymère soit en surfusion. Ce phénomène est décrit par le modèle d'Hoffman-Lauritzen qui considère la croissance d'une lamelle comme le dépôt de germes à sa surface. Trois régimes de croissance sont décrits en fonction du degré de surfusion (Figure I.7) :

- le régime 1 traduit une faible surfusion. Ce régime est caractérisé par la formation d'une nouvelle couche de lamelle cristalline par le dépôt d'un germe sur une surface à partir duquel le cristal croît latéralement.
- le régime 2 traduit une surfusion intermédiaire. Ce régime est caractérisé par la formation simultanée de plusieurs germes qui croissent sur la surface afin de créer une nouvelle couche avant que la précédente ne soit complète.
- le régime 3 traduit une forte surfusion. Ce régime est caractérisé par le dépôt de germes les uns sur les autres pour faire croître la lamelle dans toutes les directions au lieu de la croissance latérale.

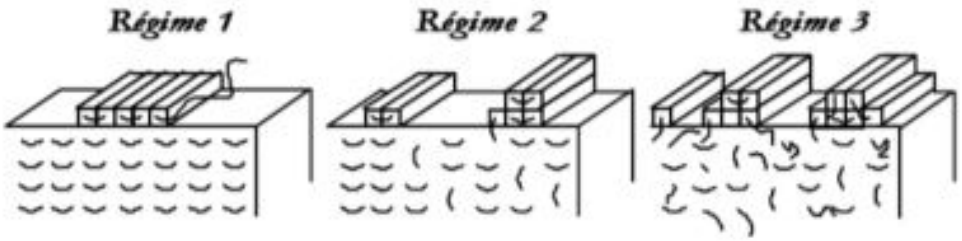


FIGURE I.7 – Régimes de croissance d'une lamelle cristalline [4]

La vitesse de croissance des lamelles cristallines G, exprimée en m/s, correspond au produit du terme représentant la vitesse de dépôt des germes secondaires ou tertiaires sur la surface de la lamelle existante par le terme exprimant la diffusion des macromolécules dans la phase fondue [31] :

$$G = G_0 exp\left(-\frac{K_g}{T\left(T_f^0 - T\right)}\right) exp\left(-\frac{U^*}{R\left(T - T_\infty\right)}\right) \tag{I.13}$$

Avec :
G : la vitesse de croissance des germes $[m/s]$.
R : la constant des gaz parfaits $[J/(mol.K)]$

T_∞ : la température sous laquelle les mouvements macromoléculaires sont impossibles, $T_\infty = T_g - 30$ $[K]$.
U^* : l'énergie d'activation des macromolécules dans le fondu $[J/mol]$.
T_g : la température de transition vitreuse $[K]$.
T_f^0 : la température de fusion thermodynamique $[K]$.
K_g : la constante de nucléation $[K^2]$.
G_0 : la constante de croissance pré-exponentielle $[m/s]$.

Le tracé de l'expression d'Hoffman-Lauritzen a une forme gaussienne comme le montre la Figure I.8. A faible surfusion ($T \approx T_f^0$), la force motrice qui régit le dépôt de nouvelles chaînes sur le substrat est très faible alors le terme de croissance G tend vers 0. En outre, à surfusion élevée ($T \approx T_\infty$), le matériau est proche de l'état vitreux et la diffusion des chaînes est fortement limitée. G tend également vers 0.

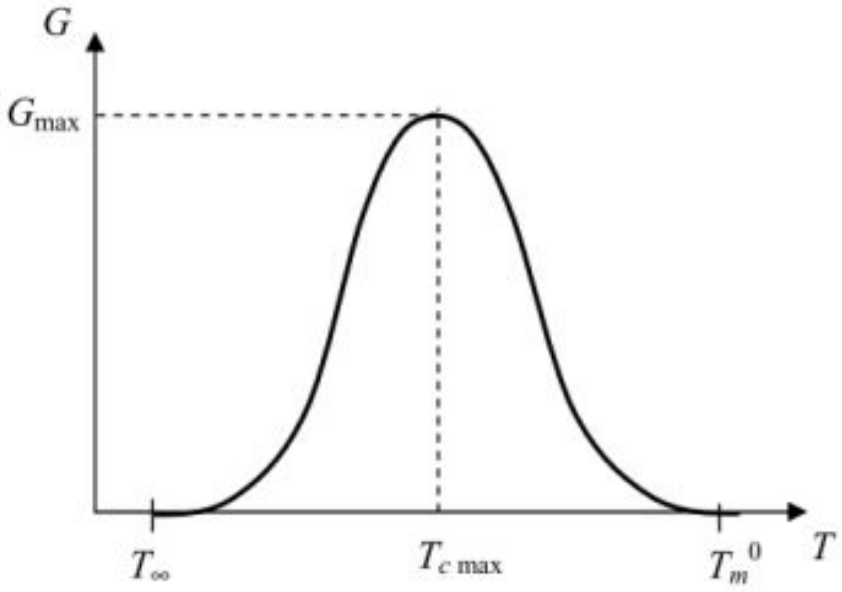


FIGURE I.8 – Vitesse de croissance des lamelles cristallines selon la théorie d'Hoffman-Lauritzen [3]

I.3.4 Les mécanismes de cristallisation à l'échelle macroscopique

On présente dans cette section les modèles cinétiques qui permettent de décrire l'évolution du taux de cristallisation α d'un polymère en fonction du temps et de la température. Ces modèles décrivant la transformation en condition isotherme et non isotherme dérivent de l'équation de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov [33]. Le taux de transformation ou taux de cristallinité relative représente la fraction de volume solidifié et est défini par le rapport suivant :

$$\alpha(t,T) = \frac{X_c(t,T)}{X_{tot}} \tag{I.14}$$

Où $X_c(t,T)$ est le volume transformé à l'instant t et à la température T et X_{tot} est le volume total du polymère.

La cristallinité relative α est un nombre adimensionnel ayant une valeur de 0 à l'état fondu et une valeur de 1 à l'état solide.

Les cinétiques de cristallisation des polymères semi-cristallins dans des conditions statiques sont basées sur les hypothèses suivantes :

- les germes sont répartis de façon uniforme à l'état fondu.
- la croissance des germes débute instantanément après leur activation et est contrôlée par la température.
- les germes potentiels ne peuvent pas disparaître sauf s'ils sont activés ou absorbés par une autre entité cristalline.
- la cristallisation secondaire n'est pas prise en considération ainsi l'épaississement des lamelles ou la cristallisation partielle des zones amorphes situées entre les lamelles ne sont pas envisagés.
- la géométrie des entités semi-cristallines est imposée : 3D (sphères), 2D (disques) et 1D (bâtonnets).

I.3.4.1 Cristallisation isotherme

En condition isotherme, le modèle d'Avrami [34] [35] [36] [37] repose sur l'hypothèse que la fréquence d'activation des germes q et la vitesse de croissance des lamelles G sont constantes. L'évolution de la cristallinité relative α est uniquement dépendante de la température et est exprimée par l'équation suivante :

$$\alpha(t,T) = 1 - exp(-K_{Avrami}(T).t^n) \tag{I.15}$$

Avec :
$K_{Avrami}(T)$: une fonction cinétique d'Avrami dépendante de la température qui regroupe les phénomènes de germination et de croissance $[s^{-n}]$ (Tableau I.1).
n : exposant d'Avrami qui dépend de la géométrie des entités cristallines et du type de germination [-] (Tableau I.2).

La coefficient et l'exposant d'Avrami sont déterminés par des essais de cristallisations isothermes en calorimétrie différentielle classique. Le tracé de $\ln(-\ln(1-\alpha(t)))$ en fonction de $\ln(t)$ est une droite dont la pente est n et l'ordonnée à l'origine correspond à $\ln(K_{Avrami})$.

TABLEAU I.1 – Valeurs de K_{Avrami} en fonction des paramètres de la théorie d'Hoffman-Lauritzen

Forme des entités	Germination sporadique	Germination instantanée
Sphère	$\frac{8\pi qNG^3}{3}$	$\frac{4\pi NG^3}{3}$
Disque	$\frac{\pi qNG^3}{3}$	πNG^2
Bâtonnet	$\frac{qNG^3}{2}$	NG

I.3.4.2 Cristallisation non-isotherme

En pratique, les procédés de mise en forme des polymères sont fortement non isothermes en raison de la vitesse de refroidissement qui varie en fonction du temps et de l'espace. Des modèles cinétiques aptes à décrire précisément la cristallisation dans des conditions réalistes

TABLEAU I.2 – Valeurs de n selon les types de géométries et de germination

Forme des entités	Germination sporadique	Germination instantanée
Sphère	4	3
Disque	3	2
Bâtonnet	2	1

des procédés sont alors primordiaux. Ozawa [38] s'est appuyé sur le modèle d'Avrami pour étudier la cristallisation d'un polymère à une vitesse de refroidissement v constante. Cette théorie considère que la fréquence d'activation des germes q et la vitesse de croissance des lamelles G sont dépendantes uniquement de la température. Le taux de transformation α est décrit par la théorie d'Ozawa sous la forme suivante :

$$\alpha(t,T) = 1 - exp\left(-\frac{K_{Ozawa}(T)}{v^n}\right) = 1 - exp\left(-\frac{[\int K_{Avrami}^{\frac{1}{n}} dT]^n}{v^n}\right) \tag{I.16}$$

Où K_{Ozawa} est la fonction cinétique d'Ozawa, en $(K/s)^n$, et v la vitesse de refroidissement, en K/s.

Les paramètres d'Ozawa sont déterminés par des essais de cristallisations, en calorimétrie différentielle, à différentes vitesses de refroidissement v. A une température donnée, le tracé de $\ln[-\ln(1-\alpha(T,v))]$ en fonction de $\ln(v)$ est une droite dont la pente est n et l'ordonnée à l'origine est $\ln(K_{Ozawa})$. La relation existante entre la fonction cinétique d'Avrami et la fonction cinétique d'Ozawa est la suivante :

$$K_{Avrami}(T) = \left[\frac{-d(K_{Ozawa}(T)^{\frac{1}{n}})}{dT}\right] \tag{I.17}$$

Dans les mêmes conditions non isothermes et isocinétiques d'Ozawa, Nakamura [39] [40] a établi un modèle décrivant la cristallisation à une vitesse de refroidissement quelconque :

$$\alpha(t,T) = 1 - exp\left(-\left[\int K_{Nakamura}(t,T)dt\right]^n\right) \tag{I.18}$$

Où $K_{Nakamura}$ est la fonction cinétique de Nakamura $[s^{-n}]$.

Une forme différentielle de l'expression de Nakamura a été proposée par Patel [41]. Cette forme est simple à implémenter et à résoudre numériquement dans les simulations des procédés de mise en forme des polymères. La cinétique de cristallisation est exprimée sous la forme suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = nK_{Nakamura}(T)(1-\alpha)\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{\frac{n-1}{n}} \tag{I.19}$$

La fonction cinétique de Nakamura est liée à la fonction cinétique d'Avrami par la relation suivante :

$$K_{Nakamura} = K_{Avrami}^{\frac{1}{n}} \tag{I.20}$$

Le temps de demi-cristallisation $t_{\frac{1}{2}}$ d'un polymère correspond au temps requis à la cristallisation de la moitié du volume cristallisable ($\alpha = 0,5$). Le lien existant entre le temps de demi-cristallisation et le coefficient d'Avrami est :

$$K_{Avrami} = \frac{\ln(2)}{t_{\frac{1}{2}}^{n}} \tag{I.21}$$

Ces modèles cinétiques sont fréquemment utilisés dans la modélisation de la cristallisation des polymères thermoplastiques. Cependant, les coefficients d'Avrami n trouvés en pratique ne sont pas des nombres entiers comme ceux cités en théorie. Cela découle de la non conformité de quelques hypothèses qui devraient être remises en question :

- la germination peut être intermédiaire, entre sporadique et instantanée.
- la répartition des germes est rarement homogène puisque les germes apparaissent de préférence sur les surfaces hétérogènes.
- la vitesse de croissance des germes n'est pas constante durant la cristallisation.
- un changement de volume a lieu durant la cristallisation du à la variation en proportion des phases amorphes et cristallines. L'hypothèse isochore n'est pas alors vérifiée.
- la cristallisation secondaire n'est pas prise en compte par ces modèles.

I.3.5 La cristallisation secondaire

La cristallisation secondaire correspond à l'accroissement des cristaux formés pendant la cristallisation primaire. En effet, les étapes de germination et de croissance se déroulent durant la cristallisation primaire qui s'achève lorsque les sphérolites formées occupent tout l'espace disponible et se rencontrent. Le perfectionnement de ces cristaux a lieu durant la cristallisation secondaire. Les lamelles formées par la cristallisation primaire jouent le rôle de germes par rapport à la secondaire, durant laquelle les lamelles cristallines existantes s'épaississent. Dans d'autre cas, la cristallisation secondaire est attribuée à une cristallisation tardive de la phase amorphe inter-lamellaire. Ce phénomène est observé par un changement de pente de la courbe d'Avrami, généralement pour une valeur de α supérieure à 0,7 [42]. Giboz *et al.* [43] ont associé la cristallisation secondaire à l'épaississement des lamelles alors que d'autres l'associent à la réorganisation des lamelles cristallines dans l'espace inter-lamellaire. Kolb *et al.* [44] ont conclu à partir de mesures WAXD et SAXS (Wide-angle X-ray diffraction et Small-angle X-ray scattering) que le principal mécanisme de la cristallisation secondaire est la croissance de nouvelles lamelles cristallines dans l'espace inter-lamellaire. Une constatation similaire a été faite par Wang *et al.* [45] par des mesures par rayon X sur le poly(éthylène) téréphtalate. Zinet [3] a trouvé que la cristallisation secondaire est marquée par un ralentissement de la cinétique de cristallisation et un changement de la géométrie de croissance lors du passage des processus primaires aux processus secondaires. Par contre, Kolb *et al.* [44] ont observé un déroulement simultané de la cristallisation primaire et secondaire. Cette dernière a eu lieu remarquablement aux frontières des sphérolites indépendamment de leur stade de croissance.

Les modèles décrivant la cinétique de cristallisation et présentés dans la Section I.3.4, ne prennent pas en compte le phénomène de cristallisation secondaire. En pratique, on remarque une déviation entre les modèles et les données expérimentales sur la fin des transformations. C'est notamment le cas du polyamide (PA), du poly-éther-éther-cétone (PEEK) et du

poly-éther-cétone-cétone (PEKK). De nouveaux modèles ont été développés pour prendre en considération cette transformation secondaire. Ces modèles permettent de reproduire le ralentissement de la transformation dû à la cristallisation secondaire qui devient majoritaire. Hillier [46] propose de modéliser la cristallisation comme deux mécanismes de cristallisation distincts. La cristallisation primaire est associée à la formulation classique d'Avrami. Une convolution de la fonction d'Avrami et une exponentielle décroissante représente la cristallisation secondaire. Le tout est pondéré par un coefficient w_1 qui détermine la part de la cristallisation primaire dans la transformation totale. Ce modèle s'écrit sous la forme suivante :

$$\alpha_{tot}(t) = w_1\alpha_1(t) + [1 - w_1]\, K_2 \int_0^t [1 - exp\,(-K_1\theta^n)]\, [exp\,(-K_2\,(t-\theta))]\, d\theta \tag{I.22}$$

où $\alpha_1(t) = [1 - exp(K_1 t_1^n)]$, K_1 et K_2 sont respectivement les coefficients de la cinétique de cristallisation primaire et secondaire.

I.3.6 Couplage entre la cinétique de cristallisation et la thermique du procédé

La phase finale des procédés d'injection et d'extrusion des polymères semi-cristallins est le refroidissement durant lequel le polymère passe de l'état amorphe à l'état semi-cristallin. La cristallisation a lieu sur une plage de température dépendante du grade du polymère et de la cinétique thermique du système. En outre, le polymère dégage durant sa cristallisation une chaleur latente qui modifie les transferts thermiques en cours. Les approches permettant de modéliser la solidification des polymères semi-cristallins sont classées en trois catégories par Bénard et Advani [5] :

- la première approche considère le cas où la chaleur dégagée par le polymère est négligeable par rapport aux transferts thermiques. L'exothermie de cristallisation est alors prise en compte par modification de la chaleur spécifique apparente dans la formulation du problème thermique. Cette approche a été adoptée par Le Bot [47] pour l'étude des transferts thermiques pour l'injection d'un polypropylène.
- la seconde approche repose sur la théorie d'un front de solidification mobile correspondant à l'interface entre la phase amorphe et la phase cristalline. Cette méthode est connue sous le nom de problème de Stefan [48].
- la troisième méthode consiste à ajouter un terme source dans l'équation de chaleur pour coupler la cristallisation avec les transferts thermiques. Cela nécessite la connaissance exacte des propriétés thermophysiques et de cristallisation du polymère. La puissance volumique générée à la cristallisation est exprimée sous la forme suivante :

  $$Q = \rho \Delta H \frac{\partial \alpha}{\partial t} \tag{I.23}$$

  Où ρ est la masse volumique du polymère $[kg/m^3]$, ΔH son enthalpie massique de cristallisation $[J/kg]$ et α sa cristallinité relative [-].

L'approche adéquate au problème thermique étudié est déterminée en fonction du nombre de Stefan (St) et du nombre de Deborah (De) dépendants des propriétés du matériau.

$$St = \frac{\Delta H}{c_p(T_i - T_g)} \tag{I.24}$$

Où c_p est la chaleur spécifique du polymère $[J/(kg.K)]$ T_i, sa température initiale $[°C]$ et T_g sa température de transition vitreuse $[°C]$.

$$De = \frac{\lambda t_c}{\rho c_p e^2} \tag{I.25}$$

Où t_c est le temps de demi-cristallisation du polymère $[s]$, λ, sa conductivité thermique $[W/(m.K)]$ et e l'épaisseur de la pièce $[m]$.

Les domaines de validité des trois approches décrites sont définis en fonction du nombre de Deborah et du nombre de Stefan comme montré sur la Figure I.9.

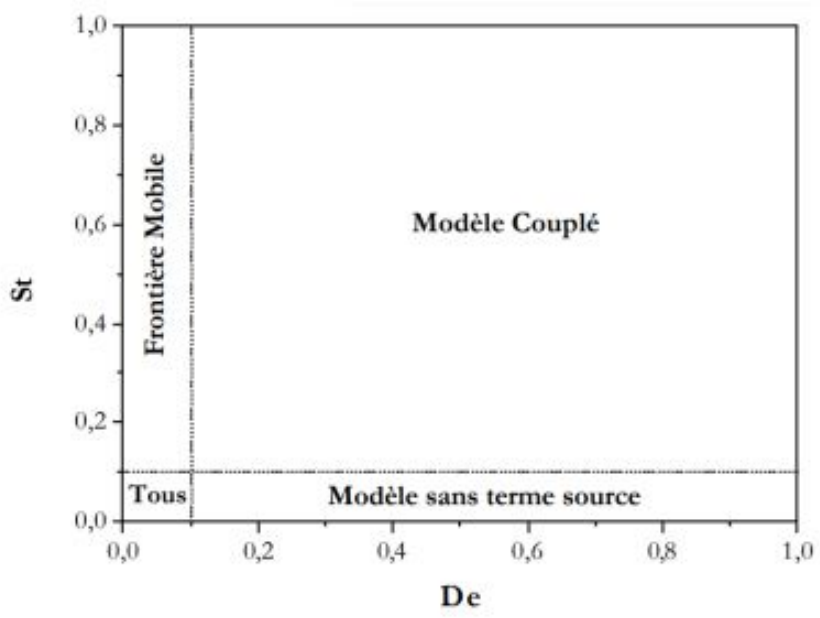


FIGURE I.9 – Zones de validité des différentes approches en fonction du nombre de Deborah et du nombre de Stefan [5]

On note que l'insertion du terme source, correspondant à l'exothermie de cristallisation du polymère, dans l'équation thermique est applicable dans tous les cas. Ce couplage reste fondamental à l'analyse des transferts thermiques lors des procédés d'injection et d'extrusion, notamment pour calculer l'évolution de la cristallinité relative durant la phase de solidification.

I.4 La conductivité thermique des polymères

Cette section se focalise sur la définition de la conductivité thermique des polymères par analogie avec la théorie cinétique des gaz. La variation de la conductivité de la structure semi-cristalline des polymères est interprétée par une physique complexe dépendante d'une multitude de facteurs. Effectivement, l'évolution de la conductivité thermique est impactée par plusieurs phénomènes qui peuvent avoir lieu simultanément avec des effets comparables.

I.4.1 Introduction à l'étude des transferts thermiques

I.4.1.1 La thermodynamique statistique

Le rôle de la thermodynamique statistique est d'établir le lien entre l'état microscopique de la matière et son état macroscopique. L'état microscopique de la matière ou le microétat est une "photographie instantanée" d'un système, c'est à dire la connaissance de l'état de toutes les particules. Dépendamment du niveau de description utilisé, le microétat peut être caractérisé par :

- sa fonction d'onde si le système est décrit par la mécanique quantique. Cette description nécessite la connaissance de tous les nombres quantiques décrivant le système.
- la connaissance de toutes les coordonnées $(q_1, ..., q_s)$ et impulsions (quantités de mouvement) $(p_1, ..., p_s)$ des particules si le système est décrit par la mécanique classique.

On conclut que la description d'un microétat d'un système macroscopique nécessite la connaissance d'un nombre gigantesque de variables microscopiques. Par ailleurs, la définition d'un système thermodynamique à l'équilibre n'exige la connaissance que d'un nombre très réduit de variables qui sont les variables d'état (le nombre de particules, le volume, la température ...). La définition de cet ensemble de variables macroscopiques constitue la définition d'un macroétat. Un macroétat est alors une observation moyenne des microétats qui correspondent aux contraintes imposées au système.

L'intention de cette introduction à la thermodynamique statistique est de souligner la relation entre le comportement thermique d'un système et son état microscopique. En effet, la thermodynamique statistique, traite des systèmes en équilibre, qu'ils soient isolés ou en interaction avec leur environnement. Un déséquilibre apparaît lorsque les conditions d'interaction avec l'environnement sont modifiées. Le système va alors passer à un nouvel état d'équilibre. Cependant, cette transition n'est pas instantannée mais elle s'établie progressivement dans le temps. Le temps requit pour atteindre l'équilibre correspond au temps de relaxation τ. Durant cette évolution, les états successives ne sont pas en équilibre et les variables macroscopiques comme le nombre de molécules par unité de volume, la vitesse moyenne des molécules, la température ... ont des valeurs différentes aux différentes positions. Ainsi, des "flux" sont établis simultanément comme des flux massiques, des flux de chaleur, des courants de charge électrique ... Ces flux établis par des systèmes en déséquilibre constituent les phénomènes de transfert qui seront présentés par la suite.

I.4.1.2 La notion de libre parcours moyen

On considère qu'un système est constitué d'un ensemble de n particules par unité de volume. Chaque particule ayant une vitesse $\overrightarrow{v}$, elle est supposée entrer en collision avec les autres particules. A chaque collision, le parcours de la particule est modifié : sa vitesse évolue en direction et en grandeur. Ce phénomène correspond à la "diffusion" des particules. La durée moyenne τ et le libre parcours moyen l entre deux collisions dépendent des types de particules (Figure I.10).

Les atomes de gaz ont une forme sphérique avec un diamètre σ, τ et l sont calculés par une simple analogie. Durant la collision, le centre de l'atome ne peut approcher le centre de l'atome voisin que d'une distance supérieure à σ (Figure I.11). Ce dernier est entouré d'une sphère "protectrice" de rayon σ empêchant la pénétration des centres des autres atomes. Au

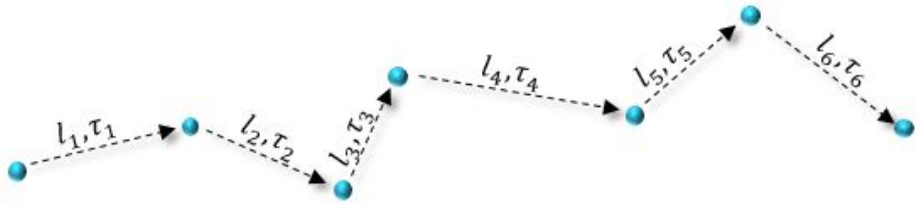


FIGURE I.10 – Diffusion des particules

cours du mouvement de l'atome, la sphère protectrice, de section $\pi\sigma^2$ occupe pendant une durée de temps dt le volume cylindrique :

$$dV = \pi\sigma^2\overline{v_r}dt \tag{I.26}$$

Où $\overline{v_r}$ est la vitesse relative moyenne des autres particules par rapport à la particule de vitesse $\overrightarrow{v}$.

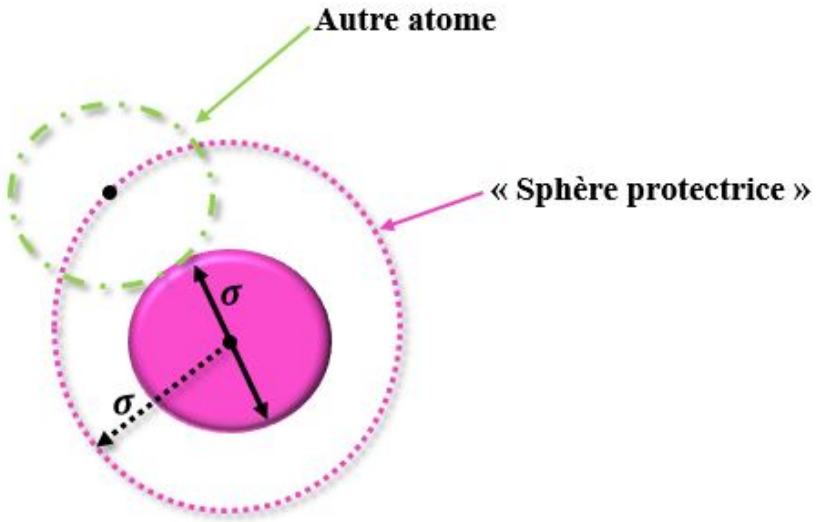


FIGURE I.11 – Collision entre deux atomes

Le nombre de collision de l'atome pendant un temps dt est :

$$d\nu = n\pi\sigma^2\overline{v_r}dt \tag{I.27}$$

La durée moyenne entre deux collisions sera alors :

$$\tau = \frac{dt}{d\nu} = \frac{1}{n\pi\sigma^2\overline{v_r}} \tag{I.28}$$

La distance moyenne entre deux collisions correspond à :

$$l = \overline{v} \times \tau = \frac{1}{n\pi\sigma^2} \times \frac{\overline{v}}{\overline{v_r}} \tag{I.29}$$

Où $\overline{v}$ est la vitesse arithmétique moyenne de l'atome calculée par la formule suivante :

$$\overline{v} = 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi M}} = 0,921 \times C \tag{I.30}$$

Où k est la constante de Boltzman, M la masse moléculaire et C la vitesse quadratique moyenne ($C = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ où m est la masse de la particule).
D'après la théorie de la cinétique des gaz, $\overline{v}$ et $\overline{v_r}$ sont liées par la relation :

$$\frac{\overline{v}}{\overline{v_r}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \tag{I.31}$$

Le libre parcours moyen correspond donc à l'expression suivante :

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi \sigma^2} \quad ou \quad l = \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{kT}{\pi \sigma^2 P} \tag{I.32}$$

Puisque $n = \frac{P}{kT}$ avec P la pression du gaz.

I.4.1.3 La conductivité thermique

On considère un gaz en déséquilibre dont une grandeur au moins (température, densité, pression ...) n'est pas uniforme sur tous ses points. Le déséquilibre d'une grandeur intensive T (par exemple la température) génère le flux d'une grandeur extensive ϕ (par exemple la puissance) afin de remettre le système en état d'équilibre. On propose l'exemple d'un transfert thermique où une différence de température crée un flux de chaleur. On considère alors un gaz ayant un gradient thermique $\frac{dT}{dx} > 0$ et parallèle à un axe (Ox) (Figure I.12).

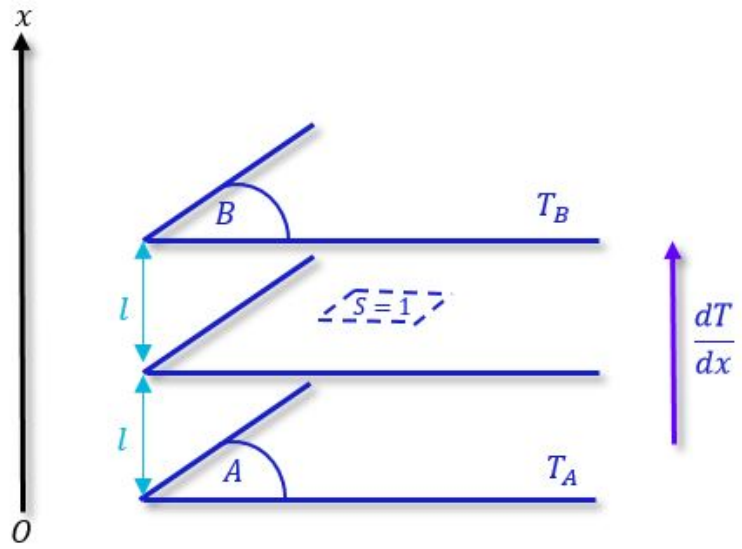


FIGURE I.12 – Transfert thermique au niveau d'un gaz

Le flux ϕ traversant une surface fictive $S = 1\ m^2$ et perpendiculaire à (Ox) est calculé. Deux plans A et B sont disposés de part et d'autre de S à une distance égale au libre parcours moyen l. Le nombre de molécules par unité de volume est n. On considère que $\frac{n}{3}$ des atomes ont une vitesse parallèle à (Ox) avec $\frac{n}{6}$ atomes orientées dans le sens positif $(x > 0)$ et $\frac{n}{6}$ dans le sens négatif $(x < 0)$. On rappelle que la vitesse moyenne des atomes est $\overline{v} = 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}$. A chaque pas de temps et de surface, $\frac{n}{6}.\overline{v}$ atomes traversent la surface S dans le sens positif et $\frac{n}{6}.\overline{v}$ dans le sens négatif. Ces molécules sont déjà entrées en collision dans le plan A ou B.

Chaque molécule provenant du plan A et traversant S transfert une quantité d'énergie E_A. La quantité totale d'énergie transmise de A vers S par unité de temps et d'espace est $\frac{n}{6}.\overline{v}.E_A$. De même, la quantité totale d'énergie transmise de B vers S est $\frac{n}{6}.\overline{v}.E_B$. La différence d'énergie traversant S est lié au déséquilibre ou la différence de température $T_A \neq T_B$ et est exprimée par la forme suivante :

$$J_E = \frac{n}{6}.\overline{v}.(E_A - E_B) \tag{I.33}$$

On note que l'énergie E d'un atome à une certaine température T correspond à : $E = \frac{3}{2}.k.T$, k étant la constante de Boltzmann. Alors, la densité de flux transférée est exprimée sous la forme :

$$\varphi = \frac{n}{6}.\overline{v}.\frac{3}{2}.k.(T_A - T_B) = -\frac{n}{2}\overline{v}.k.l.\frac{T_B - T_A}{2l} \tag{I.34}$$

Etant donné que le libre parcours moyen a une faible valeur : $\frac{T_B - T_A}{2l} \approx \frac{dT}{dx}$. Le flux de chaleur correspond alors à :

$$\varphi = -\frac{n}{2}\overline{v}.k.l.\frac{T_B - T_A}{2l} = -\lambda.\frac{dT}{dx} \tag{I.35}$$

$\lambda = \frac{n}{2}\overline{v}.k.l$ étant la conductivité thermique du gaz.

La loi de Fourier reliant la densité de flux de chaleur à la différence de température est alors démontrée et l'expression de λ peut être modifiée en intégrant la capacité thermique volumique $\rho.C_v = \frac{3}{2}.n.k$:

$$\lambda = \frac{1}{3}.\rho.C_v.\overline{v}.l \tag{I.36}$$

Par analogie avec l'expression de la conductivité thermique des gaz, la conductivité thermique des solides est établie en utilisant la même loi. Les particules transportant l'énergie sont alors des phonons, des électrons ou bien toutes autres particules chargées et libres. Dans le cas des phonons, la conductivité thermique est exprimée sous la forme suivante :

$$\lambda_p = \frac{1}{3}.C_p.v_p.l_p \tag{I.37}$$

Où C_p est la capacité thermique volumique du système, v_p est la vitesse moyenne des phonons et l_p est le libre parcours moyen des phonons.
La même loi est appliquée dans la cas où les électrons permettent le transfert énergétique :

$$\lambda_e = \frac{1}{3}.C_e.v_e.l_e \tag{I.38}$$

Où C_e est la capacité thermique volumique des électrons, v_e est la vitesse moyenne des électrons et l_e est leur libre parcours moyen.

Tout obstacle limitant le libre parcours moyen des phonons/électrons réduit alors la valeur de la conductivité thermique. Les phénomènes limitant le libre parcours moyen l sont la diffusion ou la collision des particules chargées. Au niveau des corps diélectriques, comme les polymères, seuls les phonons transportent l'énergie alors que les électrons et les phonons interviennent dans les métaux [49] [50]. L'organisation de la structure a un impact significatif sur la valeur de la conductivité thermique. En principe, plus le système est ordonné plus la conductivité thermique augmente. Il en résulte l'ordre suivant pour un même polymère : $\lambda_{Monocristal} > \lambda_{Polycristal} > \lambda_{Amorphe} > \lambda_{Liquide} > \lambda_{Gaz}$. Etant donné que les polymères sont

des isolants électriques, le transfert thermique se fait par l'intermédiaire des phonons qui obéissent à la statistique de Bose-Einstein [51]. La dépendance de la conductivité thermique à la température est traduite par l'expression de Debye [52] :

$$\lambda(T) = \frac{1}{3}.C(T).v.l(T) \tag{I.39}$$

Cette expression est obtenue par l'application de la théorie cinétique des gaz sur un système de phonons (Équation I.37). Elle peut également être déduite par la résolution de l'équation de Boltzmann [53]. D'après la physique de la matière condensée, un phonon représente un quantum d'énergie de vibration dans un arrangement périodique d'atomes d'une structure cristalline ou amorphe. Les phonons transportent l'énergie thermique par interaction entre eux ou avec d'autres particules atomiques [54]. Un cristal parfait peut être illustré par une structure d'atomes connectés entre eux pas des ressorts comme montré sur la Figure I.13. Le transfert d'énergie thermique par les phonons est simplement assimilé à l'excitation d'un ou de plusieurs atomes par torsion, extension ou compression. La propagation de l'énergie dans la structure est similaire au transfert thermique par phonons. L'efficacité de ce transfert dépend de la diffusion des phonons au cours de leur propagation dans la matière. Il est alors évident que l'absence d'un atome ou la présence d'un atome différent des autres perturbera la propagation de l'énergie vibrationnelle au niveau de la structure. Ces deux phénomènes font partie des multitudes de causes responsables de la diffusion des phonons. En général, la conductivité thermique est proportionnelle à la distance entre les accidents de diffusion des phonons.

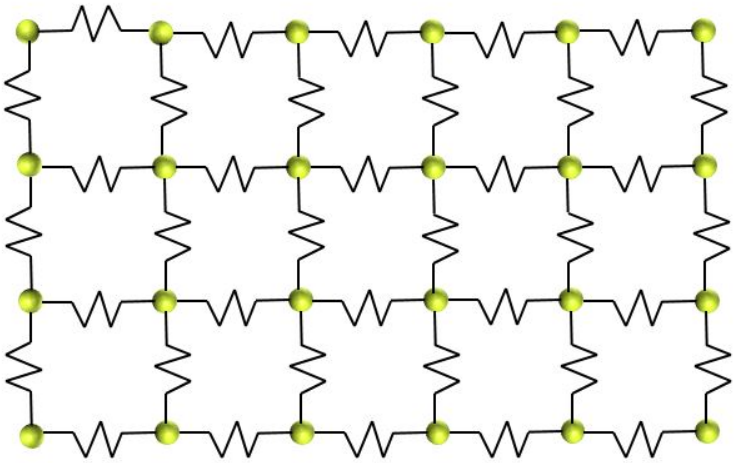


FIGURE I.13 – Structure bidimensionnelle d'atomes connectés par des ressorts

I.4.2 La conductivité thermique des polymères amorphes

Comme expliqué précédemment, les phonons sont les particules responsables de la diffusion de la chaleur dans les polymères. Les mouvements des unités structurales, notamment les chaînes moléculaires, sont dépendants de la température et dominent les phénomènes de diffusion pouvant avoir lieu entre les phonons. La diffusion des phonons au niveau d'un polymère amorphe diffère entre les phases vitreuses et caoutchoutiques. La structure du polymère est

majoritairement modifiée au niveau de la zone de transition vitreuse. Ainsi, la diffusion des phonons a été observée sur deux plages de température distinctes : au dessus et en dessous de la température de transition vitreuse T_g.

I.4.2.1 La conductivité thermique à des températures inférieures à la T_g

Dans cette zone, la conductivité thermique du polymère est dépendante du libre parcours moyen des phonons. Malgré la structure amorphe de certains polymères, un certain ordre local de la structure est bien établi [55]. Cet ordre est généralement désigné par l'acronyme IRO (intermediate-range order). Durant le refroidissement de la matière, des défauts dans la structure ont été créés comme des plis de chaînes, des porosités entre des chaînes alignées, de la non-uniformité des longueurs des chaînes... Ainsi, à des températures inférieures à la T_g, la diffusion des phonons a lieu principalement à cause des raisons suivantes :

- **diffusion par changement de structure.** Les ondes se propagent avec une longueur d'onde égale à l'indice IRO de chaque région avant d'être perturbées par le changement de l'indice de réfringence aux limites [53] [56]. Les valeurs de la grandeur IRO à la température de transition vitreuse T_g dépendent des conditions de traitement et du degré de polymérisation. Ainsi, la contribution de la résistance thermique aux limites des différentes structures du polymère amorphe est indépendante de la température. Un raisonnement similaire est adopté pour les matériaux semi-cristallins.
- **diffusion causée par des défauts au niveau des chaînes.** La présence de défauts au niveau des chaînes moléculaires induit une diffusion des phonons. En effet, les ondes se propageant selon la longueur des chaînes et changent de direction et de vitesse à la rencontre d'un obstacle. Il en résulte que l'onde se réfléchie selon la même chaîne ou se réfracte dans une autre direction. Pour des températures inférieures à la T_g, une augmentation de la température favorise l'alignement des chaînes moléculaires augmentant ainsi le libre parcours moyen. De cette manière, la résistance thermique décroît linéairement avec l'augmentation de la température.

La relation entre la conductivité thermique et la température dans ce cas est décrite par la loi de Matthiessen [57] :

$$\frac{1}{\lambda} = A + \frac{D}{T} \tag{I.40}$$

Le premier terme de l'expression correspond à la contribution de la résistance thermique entre les structures alors que le deuxième terme représente l'effet de la présence des défauts. Les composants A et D dépendent de l'indice IRO de chaque polymère, de sa température de transition vitreuse T_g, de la longueur de la chaîne principale et des chaînes ramifiées, de la force des liaisons covalentes et de la masse moléculaire des chaînes latérales.

I.4.2.2 La conductivité thermique à des températures supérieures à la T_g

Dans la phase vitreuse, à de basses températures, la vibration des molécules domine sur la variation des propriétés malgré le mouvement limité des chaînes. Durant le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique avec l'augmentation de la température, le mouvement des chaînes moléculaires est graduellement facilité. Ainsi, la torsion et le glissement favorisés des chaînes jouent un rôle fondamental dans la variation des propriétés en fonction de la température. Cela a un double effet sur la structure du système :

(i) Initialement, le mouvement des chaînes crée des porosités causant la diffusion des phonons [53] [56]. Le nombre et la dimension des porosités augmentent avec la température ce qui amplifie l'effet de la résistance thermique qu'elles engendrent.

(ii) Simultanément, le mouvement dominant des chaînes peut augmenter l'indice IRO en améliorant l'alignement des chaînes moléculaires en les rapprochant. De cela il résulte une réduction de la résistance thermique du système.

Ces deux effets contradictoires engendrent des dépendances thermiques de la conductivité différentes entre les polymères amorphes caoutchoutiques. Ainsi, les polymères amorphes sont classés en trois groupes différents :

(A) Les polymères ayant de fortes liaisons covalentes, des masses moléculaires élevées et de longues ramifications qui peuvent subir un enchevêtrement de chaînes. Au dessus de la T_g, l'effet **(i)** est dominant menant à la diffusion des phonons. La conductivité thermique a alors tendance à diminuer avec l'augmentation de la température. La loi de Matthiessen qui s'applique dans ce cas est la suivante [57] :

$$\frac{1}{\lambda} = A + C \times T \tag{I.41}$$

Le premier terme correspond à la contribution de la résistance thermique de la structure et le deuxième terme représente l'effet de diffusion due à la présence de porosités. Le paramètre C dépend du type de polymère.

(B) Les polymères ayant les effets **(i)** et **(ii)** comparables. Avec l'augmentation de la température, la réduction de la conductivité thermique induite par la présence de porosités est compensée par la mobilité améliorée des chaînes. La conductivité thermique possède alors une valeur quasi-constante sur une plage de température supérieure à la T_g. L'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température peut être exprimée par l'Équation I.40. Des polymères amorphes comme le styrène présentent une telle variation de conductivité [55].

(C) Les polymères ayant de faibles liaisons covalentes, des masses moléculaires moins élevées et de courtes ramifications tendent à subir l'effet **(ii)** engendrant une augmentation de la conductivité thermique avec la température. La mobilité favorisée des chaînes moléculaires masque la diffusion des phonons déclenchée par la présence des porosités conduisant à l'augmentation linéaire de la conductivité en fonction de la température. La variation de la conductivité thermique peut être exprimée par l'équation I.40 pour des températures inférieures et supérieures à la T_g. Etant donné que les effets des porosités et de la mobilité des chaînes sont différents dans les deux zones de température, les valeurs des paramètres A et D sont différentes à l'état vitreux et à l'état caoutchoutique.

I.4.3 La conductivité thermique des polymères semi-cristallins

Comme mentionné précédemment, les polymères ne possèdent pas d'électrons libres contrairement aux métaux et aux matériaux inorganiques. La conduction de la chaleur se fait par l'intermédiaire des phonons d'où la valeur de la conductivité thermique des polymères comprise entre 0,1 et 0,5 $W/(m.K)$ [58] [59] [60]. En principe, les chaînes moléculaires de la phase cristalline sont arrangées sous forme d'une structure régulière. Étant donné que la partie cristalline d'un polymère est plus ordonnée que sa partie amorphe, la conformation régulière des chaînes facilite la conduction du flux thermique. Donc, la configuration cristalline possède un

plus grand libre parcours moyen [61] [62]. Par conséquent, la conductivité thermique des polymères semi-cristallins est supérieure à la conductivité thermique des polymères amorphes pour une même température. Pourtant, il est remarqué que l'évolution de la conductivité des polymères semi-cristallins diffère d'un cas à l'autre et peut même présenter des résultats contradictoires. On note que la conductivité thermique dépend d'une multitude de facteurs comme les composants chimiques du polymère, les forces des liaisons, le type de la structure, les masses moléculaires des chaînes latérales, la distribution de la densité moléculaire, le présence de défauts au niveau de la structure, le facteur IRO, les conditions de traitement et la température. De plus, la diffusion des phonons à l'interface entre la partie cristalline et la partie amorphe et la configuration de la structure semi-cristalline compliquent la prédiction de l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la cristallinité [58].

I.4.3.1 L'effet du taux de cristallinité

Les travaux de Choy [51] ont mis en évidence la dépendance de la conductivité thermique à la température, au taux de cristallinité et à l'alignement des chaînes. Les phonons d'un polymère semi-cristallin à une température supérieure à 30 K se propagent avec une longueur d'onde inférieure à la dimension des cristaux et de la distance inter-cristalline. Il est également considéré que la résistance thermique entre les différentes régions des polymères est négligeable. Dans ce cas, la conductivité thermique est supposée être dépendante de la conductivité des parties amorphes et cristallines, du taux de cristallinité X et de la forme des cristaux. Les analyses réalisées par Eirmann [63] et Sheldon et Lane [64] ont mis au point la dépendance de la conductivité thermique au taux de cristallinité en se basant sur le modèle de Maxwell [23]. On ne considère alors que des cristaux isotropes qui sont aléatoirement distribués dans une matrice amorphe et on traite l'interaction moyenne entre les cristaux et la matrice. En réalité, ce modèle n'est pas particulièrement valable pour les polymères car il existe une différence majeure entre les liaisons covalentes et les liaisons de Van der Waals qui sont responsables de l'aspect anisotrope de la conductivité thermique intrinsèque des cristaux. Des estimations théoriques antérieures ont montré que la conductivité thermique dans la direction des chaînes des cristaux ($K_{c\parallel}$) est 50 fois plus grande que la conductivité de la région amorphe (K_a), qui est à son tour comparable à la conductivité dans la direction perpendiculaire aux chaînes ($K_{c\perp}$) [65]. Le modèle de Maxwell a ainsi été généralisé pour prendre en compte l'inclusion thermique des cristaux anisotropes ce qui contribue à une description plus réaliste de la dépendance aux cristaux et de l'effet de l'orientation [51]. On présente, en premier lieu, le modèle exprimant la conductivité isotrope K du polymère :

$$\frac{K - K_a}{K + 2K_a} = X \left[\frac{2}{3} \frac{k_\perp - 1}{k_\perp + 2} + \frac{1}{3} \frac{k_\parallel - 1}{k_\parallel + 2} \right] \tag{I.42}$$

Où $k_\perp = \frac{K_{c\perp}}{K_a}$, $k_\parallel = \frac{K_{c\parallel}}{K_a}$ et X le taux de cristallinité.

Cette équation a été réduite sous la forme de l'expression de Maxwell en considérant que les cristaux sont isotropes ($k_\perp = k_\parallel$) et $k_\parallel \gg 1$:

$$\frac{K - K_a}{K + 2K_a} \simeq X \left[\frac{2}{3} \frac{k_\perp - 1}{k_\perp + 2} + \frac{1}{3} \right] \tag{I.43}$$

D'après l'Équation I.43, la conductivité thermique est presque indépendante de ($K_{c\parallel}$). Choy [51] a conclut que ($K_{c\perp}$) du polyéthylène (PE) est dépendante de T^{-1} conformément à la diffusion Umklapp des phonons [53] [66]. D'autre part, les faibles valeurs de ($K_{c\perp}$) du poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) et du polypropylène (PP) résultent partiellement des faibles liaisons de Van der Waals alors que la sensibilité à la variation de température peut être due à la diffusion des phonons par la présence de défauts au niveau de cristaux. Cette explication est ramenée au fait que ces polymères sont constitués d'unités répétitives dans une structure volumineuse et complexe.

On a fini par conclure qu'à des températures supérieures à 30 K, les polymères ayant des structures simples comme le PE et le polyoxyméthylène (POM) sont caractérisés par $K_{c\perp} \gg K_a$. Alors, l'équation I.43 est réduite à la forme suivante :

$$K = K_a.\frac{1+2X}{1-X} \tag{I.44}$$

La conductivité thermique K est donc dépendante de la conductivité de la phase amorphe K_a, d'où son augmentation avec la température. En revanche, à des températures supérieures à 100 K, $K_{c\perp}$ et K_a sont comparables et K est dépendante de ces deux grandeurs. Pour des taux de cristallinité élevés ($X \gg 0,7$), la variation de K en fonction de la température est dépendante de l'évolution de $K_{c\perp}$. La conductivité thermique est alors réduite avec l'augmentation de la température. D'autre part, pour un faible taux de cristallinité ($X \ll 0,4$), la conductivité est dépendante de K_a et augmente avec la température. Pour les polymères ayant des structures complexes (comme le PET et le PP), $K_{c\perp}$ est quasi-indépendante de la température et K possède une variation similaire à K_a.

I.4.3.2 L'effet de l'alignement des chaînes

L'effet de l'alignement des chaînes des polymères a été également examiné par Choy [51]. La conductivité thermique du polyéthylène, dans la direction des chaînes, augmente avec l'augmentation du taux d'étirage du polymère alors qu'elle diminue dans la direction perpendiculaire aux chaînes. Le degré d'alignement des chaînes dans la direction de l'étirage est caractérisé par la fonction d'orientation d'Herman [67] [68] :

$$f_c = \frac{1}{2}\left[3(cos^2\theta) - 1\right] \quad où \quad 0 \leq f_c \leq 1 \tag{I.45}$$

Avec $f_c = 1$ pour des chaînes 100% alignées et $f_c = 0$ pour un pourcentage de chaînes alignés de 0%. L'angle θ désigne l'angle entre la direction des chaînes et la direction de l'étirage. Le modèle de Maxwell est ainsi modifié pour calculer les valeurs de $K_{c\parallel}$ et $K_{c\perp}$ [51] :

$$\frac{K_{c\parallel} - K_a}{K_{c\parallel} + 2K_a} \simeq X\left(\frac{k_\perp - 1}{k_\perp + 2} \times (sin^2\theta) + (cos^2\theta)\right) \tag{I.46}$$

$$\frac{K_{c\perp} - K_a}{K_{c\perp} + 2K_a} \simeq X\left(\frac{k_\perp - 1}{k_\perp + 2} \times \frac{1 + (cos^2\theta)}{2} + \frac{1}{2}(sin^2\theta)\right) \tag{I.47}$$

Nysten *et al.* [69] ont mesuré la conductivité thermique d'un polyéthylène de masse moléculaire élevée et possédant un taux de cristallinité élevé ($X > 0,75$). On compare la conductivité thermique dans le sens des chaînes $K_\parallel$ et la conductivité dans le sens transverse $K_\perp$ à

la conductivité d'un échantillon isotrope K_{iso}. La conductivité $K_{\perp}$ est la conductivité d'un polymère qui a été étiré avec un rapport $\frac{L}{L_0} = 40$. On note que les auteurs n'ont pas précisé la procédure d'obtention d'un échantillon isotrope. Il a été remarqué que la conductivité $K_{\parallel}$ est largement plus élevée et qu'elle est dépendante de la variation de la température alors que les conductivités $K_{\perp}$ et K_{iso} ont des valeurs inférieures à $K_{\parallel}$ et varient de manière identique en fonction de la température. Des évolutions analogues sont obtenues pour différents rapports d'étirage. En effet, l'alignement des chaînes de la phase cristalline favorise l'augmentation de la conductivité avec la température [65] [70] [71] [72]. D'autre études ont montré que l'alignement des chaînes est parfait pour des rapport d'étirage supérieurs à 20 et ne peut donc plus être amélioré [70] [71]. Des observations par diffraction de rayon X ont montré que la dimension des cristaux dans le sens transversal augmente en étirant l'échantillon de PET. La diffusion des phonons, aux limites des cristaux dans le sens transversal, est alors réduite facilitant ainsi la conduction du flux thermique.

I.4.4 Conclusion partielle

Les vibrations d'un arrangement d'atomes, dont le quantum est le phonon, assure la conduction thermique dans les polymères. La présence de phénomènes résistifs qui limitent le libre parcours moyen des phonons réduit les valeurs de la conductivité thermique. Les facteurs engendrant la diffusion des phonons sont les suivants :

- les dimensions géométriques finies des différentes régions du polymère notamment au niveau des polymères semi-cristallins. L'effet de la résistance thermique aux limites des cristaux se manifeste à très basses températures (quelques kelvins). Toutefois, la diffusion des phonons peut avoir lieu aux interfaces à température ambiante et supérieure surtout au niveau de matériaux fins.
- les atomes constituant la matière vibrent et selon le domaine de température ces vibrations peuvent être harmoniques ou anharmoniques. Ce dernier cas limite le trajet libre des phonons et débute à de basses températures pour se prolonger au-dessus de la température ambiante. Il en résulte une diminution sensible de la conductivité thermique.
- la diffusion des phonons par les défauts ponctuels est un processus résistif particulièrement important pour des domaines de température situés autour de 10 à 15 K.

On conclut que la littérature fournit les valeurs de la conductivité thermique des polymères semi-cristallins à de basses et très basses températures. En revanche, à des températures $T > \theta_D$ (θ_D : Température de Debye, c'est la température à laquelle la fréquence de vibration d'un cristal est la plus élevée), la conductivité décroît ou augmente avec l'augmentation de la température dépendamment du type du polymère et de sa structure jusqu'à atteindre la température de fusion.

I.5 Outils usuels de caractérisation des propriétés thermophysiques des polymères semi-cristallins

La caractérisation exacte des propriétés thermophysiques des matériaux polymères est cruciale pour contrôler la qualité des produits et éviter la génération de défauts [15]. Pour modéliser correctement les procédés de fabrication, la conductivité thermique, la chaleur spécifique et la masse volumique doivent être caractérisées en fonction des conditions de mise en forme :

température, pression, cisaillement et autres contraintes mécaniques imposées. De nombreux dispositifs expérimentaux ont été conçus et développés au cours du temps afin d'estimer ces propriétés et leur dépendances aux conditions de fabrication. Cette section est dédiée à la présentation des appareils et des protocoles expérimentaux pour la caractérisation des propriétés thermophysiques ainsi que leurs limites d'utilisation. Certains de ces dispositifs sont utilisés dans le cadre de ce projet comme présenté dans les chapitres suivants.

I.5.1 La chaleur spécifique

La chaleur spécifique correspond à l'énergie requise par un kilogramme de matériau afin d'augmenter sa température de un Kelvin. Elle est caractérisée à partir de mesures par calorimétrie différentielle à balayage. La chaleur spécifique massique c_p s'exprime en $J/(kg.K)$ et est définie par :

$$c_p = \frac{1}{m} \times (\frac{dH}{dT}) \tag{I.48}$$

Où m est la masse du matériau en kg et H l'énergie (enthalpie) absorbée en J.

I.5.1.1 Mesures par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage permet de mesurer les différences d'échange thermique entre l'échantillon d'étude et une référence qui est une coupelle vide. Deux technologies sont utilisées pour les calorimétres différentiels à balayage classiques : les DSC à compensation de puissance développées par Perkin Elmer et les DSC à flux de chaleur développées par Dupont et Mettler. La DSC permet de déterminer la température de transition vitreuse T_g, la température de fusion T_f, la température de cristallisation T_c mais également de mesurer l'amplitude des échanges thermiques durant les transformations exothermiques, comme la cristallisation, et endothermiques, comme la fusion des matériaux.

La DSC à compensation de puissance, représentée sur la Figure I.14, est composée de deux fours de géométries identiques mais qui sont distincts. Chaque four possède son propre système de chauffage, de refroidissement et son instrumentation. L'échantillon est placé dans un creuset en aluminium alors que la référence est un creuset de même masse mais vide. La régulation est réalisée entre la consigne de température imposée aux deux fours et la température moyenne entre l'échantillon et la référence. Dans le cas où la température de l'un des fours est plus élevée que l'autre, la puissance de chauffe du four le plus chaud est réduite afin de diminuer l'écart de température. Les différences des puissances nécessaires mesurées correspondent aux flux de chaleur lié au comportement du matériau.

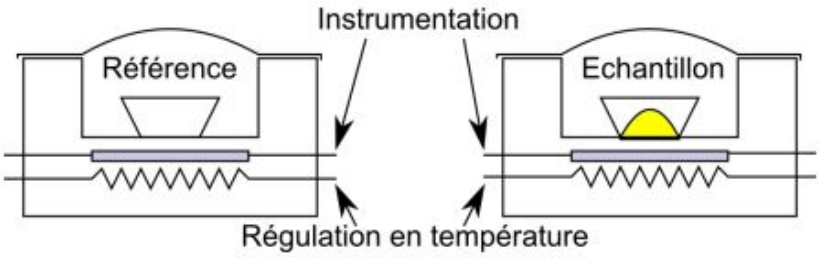


FIGURE I.14 – DSC à compensation de puissance [6]

La DSC à flux de chaleur est composée d'un seul four équipé d'un système de chauffage et de refroidissement unique. Les deux creusets, l'échantillon et la référence, sont placés sur deux plots instrumentés comme représenté sur la Figure I.15. Pour un même cycle de température, la différence de température entre l'échantillon et la référence est enregistrée. La différence de température est directement proportionnelle aux échanges thermiques associés à l'échantillon.

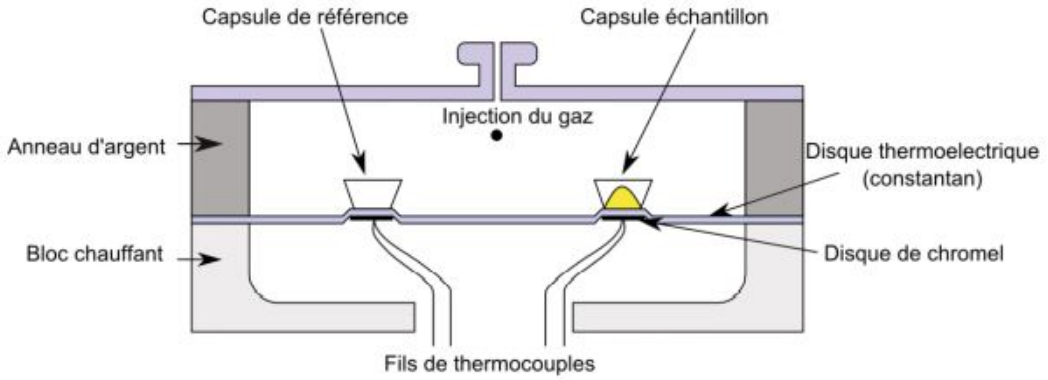


FIGURE I.15 – DSC à flux de chaleur [6]

Ces deux techniques de DSC donnent généralement les mêmes résultats. Chacune de ces méthodes est caractérisée par ses avantages par rapport à l'autre. Ainsi, pour des mesures isothermes, la DSC à compensation de puissance est capable d'atteindre une température désirée plus rapidement du fait que la masse de ses fours est plus faible que celle de la DSC à flux de chaleur. Par contre, la DSC à flux de chaleur permet d'obtenir des lignes de base reproductibles. Malgré les résultats pertinents donnés par ces deux technologies, les gammes de température exploitables sont limitées par les vitesses de refroidissement et de chauffage. Ces vitesses sont restreintes par la diffusivité thermique de l'échantillon, par la résistance thermique de contact entre l'échantillon et sa coupelle et entre la coupelle et le four ainsi que par l'inertie du four.

Le programme classique d'une DSC permet d'imposer uniquement des paliers isothermes et des variations de température linéaires, contrairement à une DSC modulée qui permet de réaliser des signaux sinusoïdaux superposés à une rampe linéaire de température dans le temps [73]. Le signal de température a la forme suivante :

$$\frac{dT}{dt} = b + a\cos(wt) \tag{I.49}$$

Où b est la vitesse de chauffage ou de refroidissement moyenne, w est la période et a l'amplitude de la modulation.

La mesure du flux de la DSC classique regroupe toutes les informations alors que le flux capté par la DSC modulée peut être décomposé en deux parties principales :

$$\phi = \frac{dQ}{dt} = mc_p\frac{dT}{dt} + f(T,t) \tag{I.50}$$

La première partie correspond au flux "réversible" qui est dépendant de la chaleur spécifique et de la vitesse de chauffe alors que le second flux, "irréversible", est fonction de la température et du temps. Cette méthode permet ainsi de découpler les phénomènes physiques ayant lieu durant les cycles de mesure. La transition vitreuse et certaines fusions sont observables à partir des flux "réversibles" alors que les enthalpies de relaxation, d'évaporation, de cristallisation, de décomposition et des autres fusions sont perceptibles à partir du flux "irréversible". Dans le cas des polymères semi-cristallins, la DSC modulée permet de déconvoluer des phénomènes superposés comme la cristallisation froide et la transition vitreuse.

En pratique, la mesure de la chaleur spécifique d'un échantillon par DSC classique demande la mesure d'une ligne de base avec deux coupelles vides. Cette ligne de base est soustraite des flux de chaleur enregistrés afin d'éliminer les éventuelles différences de chaleur spécifique entre les creusets et les fours ainsi que les effets de régulation. La chaleur spécifique est alors calculée à partir de l'équation suivante :

$$\phi_e - \phi_r = mc_p(T)\frac{dT}{dt} \tag{I.51}$$

Avec ϕ_e, en W, le flux de chaleur mesuré en présence de l'échantillon et ϕ_r, en W, le flux mesuré avec les coupelles vides.

Par ailleurs, une mesure plus exacte de la chaleur spécifique est réalisée en mode modulée [74] [75] [76]. L'évolution du c_p est alors issue directement de la modulation de la température en chauffant l'échantillon à une vitesse moyenne qui est en générale inférieure à 5 K/min, une période autour de 120 secondes et une amplitude de $\pm$ 1 $°C$.

Pour chacun de ces deux modes de mesure, un facteur de correction est apporté aux variations de la chaleur spécifique trouvées. Ce facteur est calculé à partir d'un Saphir standard étalon dont on mesure la chaleur spécifique en appliquant le protocole expérimental correspondant au mode de mesure sélectionné. Le facteur de correction K est alors calculé en faisant le rapport entre la valeur théorique du c_p et la valeur mesurée en DSC : $K = \frac{c_p^{Théorique}}{c_p^{Mesuré}}$.

I.5.2 Le volume spécifique

Le principe de mesure du volume spécifique est similaire pour les appareils existants et consiste à mesurer la variation du volume d'une masse constante m pour un cycle de température imposé. Pour cela, l'échantillon est placé dans une cavité cylindrique de section constante S et l'évolution de son épaisseur ΔL est enregistrée à l'aide d'un capteur de déplacement. Le polymère est en premier lieu fondu et ensuite refroidi à une vitesse constante et sous pression constante jusqu'à la température ambiante. Le volume spécifique est calculé par l'équation suivante :

$$\nu = \frac{S \times \Delta L}{m} \tag{I.52}$$

Il existe deux technologies d'appareil capable de mesurer des diagrammes PvT : ceux qui appliquent la pression au polymère à partir d'un piston et ceux qui la transmettent par un fluide.

I.5.2.1 Appareil PvT à piston

Cette technologie consiste à appliquer une pression à l'échantillon placé dans une cavité cylindrique par l'intermédiaire d'un piston (Figure I.16). Le déplacement du piston, enregistré par le capteur de déplacement, correspond au retrait/expansion de la matière qui subit un refroidissement/chauffage.

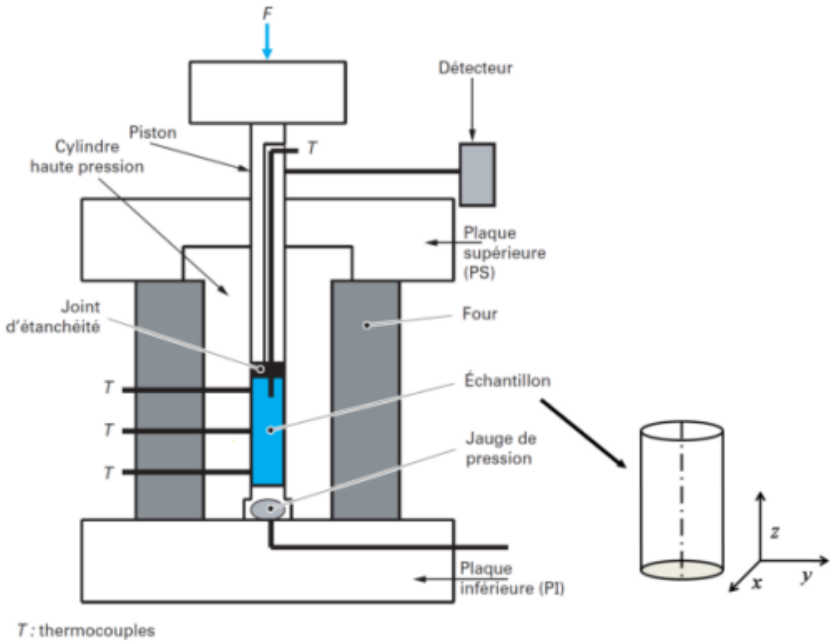


FIGURE I.16 – Schéma de principe du dispositif PvT à piston [7]

Le principal défaut de cet appareil est que la contrainte appliquée sur l'échantillon à l'état solide n'est pas hydrostatique. A partir de la loi de Hooke, il est possible d'exprimer les contraintes dans l'échantillon dans les trois directions x, y et z :

$$\epsilon_x = \frac{1}{E}\left(\sigma_x - \nu_{Poisson}\left(\sigma_y + \sigma_z\right)\right) \tag{I.53}$$

$$\epsilon_y = \frac{1}{E}\left(\sigma_y - \nu_{Poisson}\left(\sigma_x + \sigma_z\right)\right) \tag{I.54}$$

$$\epsilon_z = \frac{1}{E}\left(\sigma_z - \nu_{Poisson}\left(\sigma_x + \sigma_y\right)\right) \tag{I.55}$$

Où σ désigne la contrainte, ϵ la déformation, E le module d'Young et $\nu_{Poisson}$ le coefficient de Poisson.

Sachant que la déformation a lieu uniquement selon l'axe z, les déformations ϵ_x et ϵ_y sont nulles. Par symétrie, les contraintes σ_x et σ_y sont égales. Les équations I.53, I.54 et I.55 sont alors réécrites de la façon suivante :

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z\left(\frac{\nu_{Poisson}}{1 - \nu_{Poisson}}\right) \tag{I.56}$$

On en déduit que la contrainte appliquée est hydrostatique uniquement dans le cas où le coefficient de Poisson du polymère est égale à 0,5.

I.5.2.2 Appareil PvT à fluide

Dans ce type d'appareil, le polymère est disposé dans une capsule souple de Nickel ouverte et baignée dans du mercure (Figure I.17). Un soufflet métallique applique une pression au fluide qui à son tour la transmet à l'échantillon. La présence de la matière dans un environnement fluide assure l'hydrostaticité des contraintes. Cependant, l'inertie thermique de l'enceinte haute pression limite fortement les vitesses de chauffe et de refroidissement.

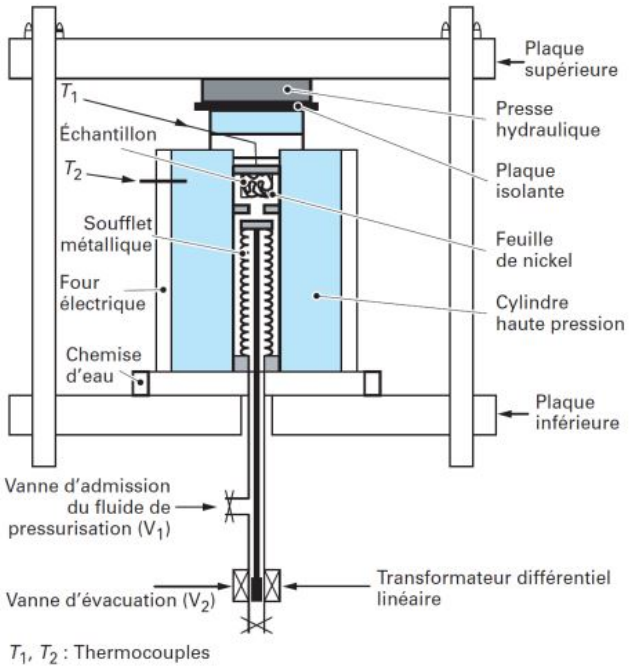


FIGURE I.17 – Schéma de principe du dispositif PvT à chambre de mercure [7]

I.5.3 La conductivité thermique

La conductivité thermique d'un matériau qualifie sa capacité à conduire de l'énergie thermique. Le principe des mesures traditionnelles de la conductivité thermique consiste à exciter thermiquement un matériel par une source de chaleur et à mesurer sa réponse par des thermocouples, un fluxmètre, une mesure radiative... Une valeur de la conductivité thermique est ensuite tirée de la mesure à partir d'un modèle analytique ou une méthode inverse. Dans ce contexte, les méthodes appliquées sont classées en deux catégories : les techniques en régime stationnaire et les techniques en régime transitoire.

I.5.3.1 Méthodes en régime stationnaire

La plaque chaude gardée La plaque chaude gardée permet de mesurer la conductivité thermique d'un matériau solide dans une gamme de température dépendante du fluide de régulation. Le principe de la méthode repose sur la loi de Fourier unidirectionnelle. L'épaisseur

de l'échantillon de basse conductivité thermique est faible par rapport à ses dimensions dans le plan. Afin de limiter les pertes thermiques latérales, une garde thermique constituée du même matériau est placée sur sa périphérie. La Figure I.18 présente le principe de la plaque chaude gardée. L'échantillon d'épaisseur e est soumis à une différence de température $\Delta T = T_3 - T_4$ imposée par des échangeurs de chaleur. Une chaufferette permet d'apporter la puissance dissipée $(U \times I)$ par effet Joule. Une boucle de régulation permet d'égaliser les températures T_1 et T_2, de part et d'autre de l'isolant, durant la mesure. Ainsi le flux de chaleur ϕ traversant l'échantillon est unidirectionnel et la conductivité thermique se calcul à partir de l'équation suivante directement déduite de la loi de Fourier :

$$\lambda = \frac{\phi \times e}{S \times \Delta T} \tag{I.57}$$

Cependant, les résistances thermique de contact entre l'échantillon et les plateaux chaud et froid peuvent créer un biais de mesure. En effet, le contact entre l'échantillon et le banc peut être imparfait malgré la pression modérée à laquelle l'échantillon est soumis. Afin de minimiser cet effet, une graisse thermique est appliquée sur les deux faces de l'échantillon avant les mesures.

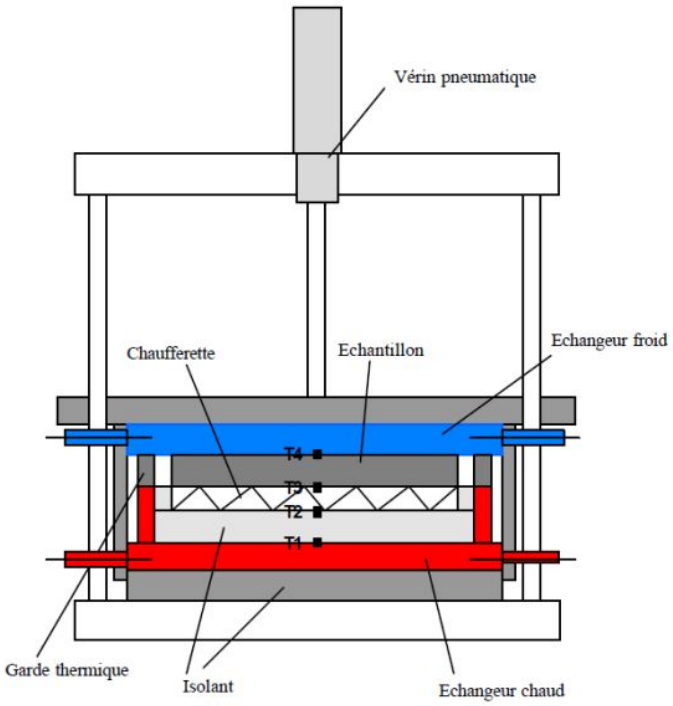


FIGURE I.18 – Schéma de principe de la plaque chaude gardée [4]

La méthode du barreau gardée La méthode du barreau gardée est également une technique de mesure de la conductivité thermique en régime stationnaire. Le dispositif de mesure est identique à celui de la plaque chaude gardée mais diffère au niveau de la géométrie. Cette méthode est conçue pour les matériaux fortement conducteurs et consiste à mesurer la température au niveau de plusieurs points de l'épaisseur. La conductivité thermique est alors

obtenue à plusieurs températures dans le cas où le gradient thermique est élevé. Cet outil de caractérisation n'est pas présenté en détail étant donné que notre étude se focalise sur les matériaux polymères ayant une faible conductivité thermique.

I.5.3.2 Méthodes en régime transitoire

La méthode flash La méthode flash est une technique de mesure non intrusive qui permet de déterminer la diffusivité thermique d'un échantillon soumis à un pulse laser. Ce pulse laser, de type Dirac, est appliqué sur une face de l'échantillon et l'augmentation de la température est mesurée sur la face arrière. L'incertitude de cette technique de caractérisation est comprise entre 3% et 6% dépendamment de la température [77].

L'évolution de la température sur la face arrière indique la vitesse de diffusion de la chaleur dans l'échantillon. D'après Parker *et al.* [78], la variation de la température en un point d'épaisseur e d'un échantillon adiabatique est calculée par le modèle unidirectionnel analytique suivant :

$$T(z,t) = \frac{\phi}{e\rho C_p}\left(1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} cos\left(\frac{n\pi}{z}\right) exp\left(\frac{-n^2\pi^2 at}{e^2}\right)\right) \tag{I.58}$$

Avec ϕ le flux de chaleur apporté par le pulse laser.
En se limitant au premier terme de la série, la diffusivité thermique est calculée à partir du temps de demi-monté de la température sur la face arrière $t_{\frac{1}{2}}$:

$$a = 0,139\frac{e^2}{t_{\frac{1}{2}}} \tag{I.59}$$

Par la suite, la conductivité thermique est déduite à partir de la relation existante entre la diffusivité thermique et les propriétés thermophysiques : $a = \frac{\lambda}{\rho C_p}$.

La méthode flash a été largement utilisée durant les dernières années, compte tenu de plusieurs avantages :

- le temps de mesure est court.
- les dimensions de l'échantillon sont souvent faibles.
- la méthode de mesure est non intrusive.
- il est possible d'observer l'effet de la température et de la pression sur la diffusivité thermique.

En pratique, le profil de température reconstruit par le modèle de Parker *et al.* [78] dévie du profil de température expérimentalement mesuré, étant donné que les pertes thermiques ne sont pas prises en compte dans le modèle. Cela conduit à une estimation erronée de la diffusivité thermique. Une multitude de modèles ont été alors introduits afin de prendre en considération les pertes radiatives et convectives entre l'échantillon et sont environnement [79] [80] [81] [82] [83] [84] [85]. En outre, d'autres auteurs ont introduit dans le modèle de Parker une correction du pulse qui envisage l'excitation dans sa durée et dans sa dimension spatiale [86] [87] [88] [89]. Cette considération des pertes thermiques et de la correction du pulse est impérative pour obtenir une modélisation réaliste du problème thermique. Quelques modèles prenant en compte ces corrections sont présentés ci-dessous :

1. le modèle proposé par Dusza [90] prend en compte la forme géométrique du pulse laser dans un milieu adiabatique :

$$T(x=L,r=0,t)=P(1)+\sum_{i=1}^{\infty}(-1)^i e^{\frac{-i^2\pi^2 at}{L^2}}P(-\frac{i^2\pi^2\alpha}{L^2}) \tag{I.60}$$

avec P une fonction de la géométrie du pulse laser.

2. Blumm *et al.* [91] ont inclus dans leur modèle les pertes thermiques radiatives pour des échantillons ayant des épaisseurs fines ou des conductivités thermiques élevées :

$$T(x=L,r=0,t)=1+2\sum_{i=1}^{\infty}(-1)^i e^{\frac{-i^2\pi^2 at}{L^2}}+A+2A\sum_{i=1}^{\infty}e^{-\frac{i^2\pi^2 at}{L^2}} \tag{I.61}$$

avec A un facteur correspondant à l'énergie du pulse laser.

3. Cape & Lehman [81] ont proposé, pour une géométrie cylindrique, un modèle qui prend en compte les pertes thermiques au profit de l'environnement :

$$T(x=L,r=0,t)=\sum_{m=0}^{\infty}C_m\xi_m\sum_{i=1}^{\infty}D_i(Bi_1)e^{(\frac{w_{im}t}{t_c})} \tag{I.62}$$

avec $C_m=(-1)^m\frac{2\xi_m}{\xi_m^2+2Bi_2+Bi_2^2}$, $D_i(Bi_1)=\frac{2Bi_1}{(Bi_1^2+\lambda_i^2)J_0(\lambda_i)}$, $w_{im}=-(L/\pi)^2(\frac{\xi_m^2}{L^2}+\frac{\lambda_i^2}{R_s^2})$, $t_c=\frac{L^2}{\pi^2 a}$.

λ_i est la solution de $Bi_1J_0(\lambda_i)-\lambda_iJ_1(\lambda_i)=0$. J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel de degré 0 et 1.

ξ_m est la solution de $(\xi_m^2-Bi_2^2)tan(\xi_m)=2\xi_mBi_2$.
où Bi_1 et Bi_2 sont les nombres de Biot de l'échantillon dans la direction radiale et dans la direction de l'épaisseur.

4. Dusza [90] a également développé le modèle de Cape & Lehman [81] en ajoutant une fonction du pulse dépendante de l'espace et du temps :

$$T(x=L,r=0,t)=\sum_{m=0}^{\infty}C_m\xi_m\sum_{i=1}^{\infty}D_i(Bi_1)e^{(\frac{w_{im}t}{t_c})}P(\frac{w_{im}}{t_c}) \tag{I.63}$$

où P est la fonction du pulse.

5. Blumm *et al.* [91] ont également proposé de prendre en compte les pertes radiatives ayant lieu au niveau de la surface excitée par le laser :

$$T(x=L,r=0,t)=T^{HL}(x=L,r=0,t)+A\sum_{m=0}^{\infty}C_{m,rad}\xi_m\sum_{i=1}^{\infty}D_i(Bi_1)e^{(\frac{w_{im}t}{t_c})} \tag{I.64}$$

avec $C_{m,rad}=\frac{2\xi_m}{\xi_m^2+2Bi_2+Bi_2^2}$

La méthode du fil chaud Cette méthode a été introduite en 1888 par Schieirmarcher [92] et a été par la suite développée au sein de plusieurs études [93] [94] [95] [96]. Elle consiste à générer un flux thermique à l'aide d'un fil électrique disposé entre deux plis d'un matériau homogène. L'évolution de la température de la matière est mesurée par des micro-thermocouples insérés à différentes positions de la matière alors que la température du fil est enregistrée par un micro-thermocouple placé à sa proximité ou soudé au fil.

Le rayon du fil est négligeable par rapport à sa longueur. Alors, la chaleur transférée par conduction Q a lieu dans la direction radiale. La conductivité thermique est déduite de l'évolution de la température au cours du temps qui prend généralement une forme asymptotique. La variation de la température du fil de longueur L, dans un milieu semi-infini pour de longues durées est calculée à partir de la formule suivante :

$$T_1(t) \approx \frac{Q}{4\pi\lambda L} ln(t) + Cte \tag{I.65}$$

La conductivité thermique est alors déduite à partir de la pente α de la variation linéaire de la température en fonction de $ln(t)$: $\lambda = \frac{Q}{4\pi L\alpha}$. On note que la variation linéaire de la température au cours du temps est limitée (Figure I.19) par la capacité thermique du fil électrique et par la résistance thermique de contact entre le fil et la matière.

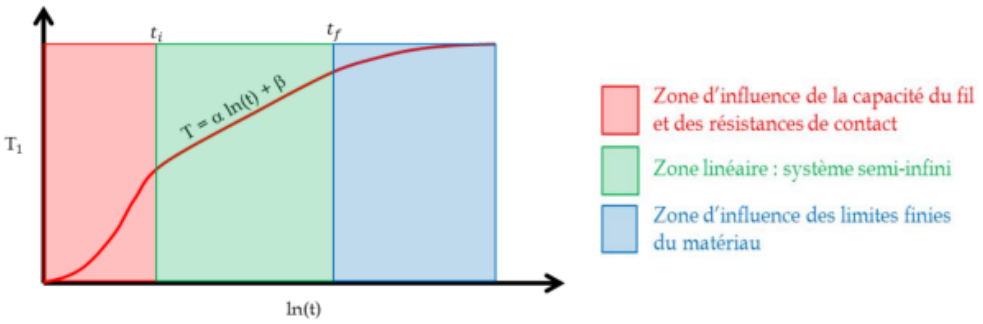


FIGURE I.19 – Variation linéaire limitée de la température du fil au cours du temps [8]

La sonde à choc Ces sondes permettent à la fois une dissipation de chaleur dans l'échantillon et la mesure de la température de l'échantillon. Elles sont insérées entre deux éprouvettes du matériau que l'on désire caractériser. Un flux de chaleur constant est généré pendant une période de temps définie afin d'élever la température du matériau. La dépendance de la température à la conductivité et à la diffusivité thermique est exprimée par des modèles analytiques dans un milieu semi-infini. La sonde à choc utilisée en industrie est connue sous le nom de Hot Disk et est présentée sur la Figure I.20. Elle est conçue pour caractériser des matériaux ayant des conductivités comprises entre 0,005 et 1800 $W/(m.K)$) sur une large gamme de température comprise entre -100°C et 750°C.

La sonde est équipée d'un fil de Nickel disposé en spirale qui mesure la variation de la température. L'élévation de la température est déduite de la variation de la résistance électrique à partir d'un pont de Wheatstone. Cette technique permet également de mesurer la capacité thermique du matériau et certains dispositifs industriels sont capables d'éliminer l'effet de la résistance thermique de contact entre la sonde et l'échantillon. L'augmentation de la

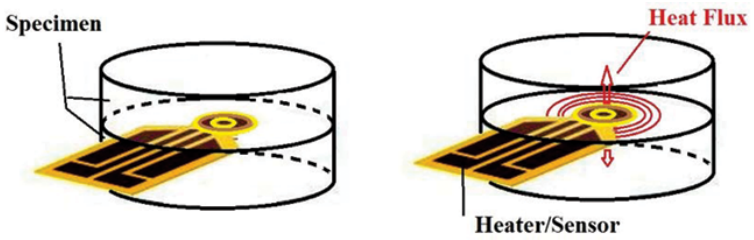


FIGURE I.20 – Dispositif Hot Disk [9]

température mesurée par le capteur est donné par la loi analytique suivante :

$$T_{HD} = T_0 + \frac{P}{\pi^{\frac{3}{2}}.R.\lambda} \times f(\tau) \tag{I.66}$$

où P est la puissance de chauffage, R est le rayon du capteur, λ est la conductivité thermique de l'échantillon et $f(\tau)$ est une fonction adimensionnelle dépendante du temps [97] [98] :

$$f(\tau) = [m(m+1)]^{-2} \int_0^{\tau} \sigma^{-2} d\sigma \times \left[\sum_{l=1}^{m} l \sum_{k=1}^{m} k \times exp\left(\frac{-(l^2+k^2)}{4m^2\sigma^2} \right) I_0\left(\frac{lk}{2m^2\sigma^2} \right) \right] \tag{I.67}$$

Avec k et l des variables intermédiaires, m représente le nombre d'anneaux concentriques et I_0 est la fonction de Bessel d'ordre zéro modifiée. σ^2 est une variable adimensionnelle d'intégration définie comme $\sigma^2 = \frac{\kappa(t-t')}{a^2}$, pour $t' = 0$ le temps caractéristique τ est exprimé par $\tau = \frac{\sqrt{\kappa t}}{a}$ et est adimensionnel. où a est le rayon de l'anneau le plus grand et κ la diffusivité thermique du matériau.

La DSC modulée La DSC modulée, présentée dans la section I.5.1.1, a été utilisée pour estimer la conductivité thermique d'un matériau, lorsque celle-ci est comprise entre 0,1 et 1,5 $W/(m.K)$ [99] [100]. La conductivité thermique d'un échantillon de forme cylindrique est calculée par la formule suivante :

$$\lambda_0 = \frac{8Lc^2}{c_p m d^2 P} \tag{I.68}$$

où L $[m]$ est la longueur de l'échantillon, d $[m]$ son diamètre et m $[kg]$ sa masse . c_p $[J/(kg.K)]$ est sa capacité thermique, c $[J/K]$ sa capacité thermique apparente et P $[s]$ est la période de modulation imposée.
Celle-ci est corrigée avec un facteur de calibration calculé à partir d'un matériau référence dont la conductivité λ_r est connue :

$$D = \sqrt{\lambda_0 \lambda_r} - \lambda_r \tag{I.69}$$

La conductivité thermique du matériau est alors obtenue par la formule suivante :

$$\lambda = \frac{\lambda_0 - 2D + \sqrt{\lambda_0^2 - 4D\lambda_0}}{2} \tag{I.70}$$

I.6 Etat de l'art sur les résultats de caractérisation des propriétés thermophysiques des polymères amorphes et semi-cristallins

I.6.1 Effet de la température sur les propriétés thermophysiques des polymères

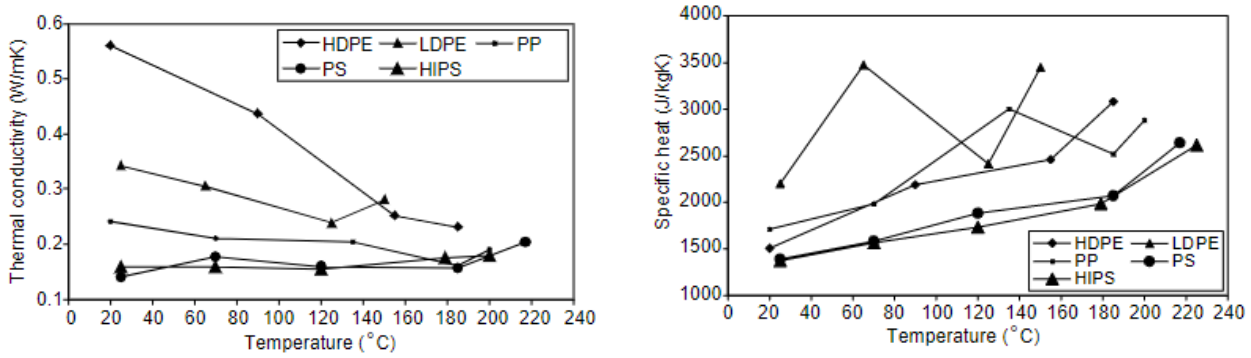
Des études précédentes ont visé à caractériser les propriétés thermophysiques des polymères en ayant recours aux méthodes de caractérisation traditionnelles. Dos Santos [10] a utilisé la méthode du fil chaud pour estimer la variation de la conductivité thermique et de la chaleur spécifique de 5 polymères en fonction de la température. Un courant électrique constant circule dans le fil chaud et l'évolution de la température est mesurée par un thermocouple situé à une distance r du fil chaud. La relation existante entre les propriétés thermophysiques du polymère et l'augmentation de la température est la suivante :

$$\lambda = \frac{-q'}{4\pi T(t)} E_i \left(\frac{-\rho c_p r^2}{4kt} \right) \tag{I.71}$$

Avec λ la conductivité thermique du polymère en $W/(m.K)$, ρ sa masse volumique en kg/m^3, c_p sa chaleur spécifique en $J/(kg.K)$, q' la puissance linéaire du fil chaud en W/m, r la distance entre le fil chaud et le thermocouple en m et $T(t)$ l'augmentation de température enregistré par le thermocouple au cours du temps en K. $-E_i(-x)$ est une fonction exponentielle de la forme suivante :

$$-E_i(-x) = \int_x^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt \tag{I.72}$$

Les mesures ont été réalisées sur trois polymères semi-cristallins : le polyéthylène de haute densité (HDPE), le polyéthylène de basse densité (LDPE) et le polypropylène (PP), et deux polymères amorphes : le polystyrène (PS) et le polystyrène choc connu sous le nom de high impact polystyrene (HIPS). Les polymères semi-cristallins sont chauffés à une température de 50°C supérieure à leur température de fusion alors que le PS et le HIPS sont chauffés respectivement à des températures de 220°C et 200°C. Les mesures sont réalisées durant le refroidissement des polymères jusqu'à la température ambiante. La conductivité thermique et la chaleur spécifique sont alors retrouvées à partir de l'équation I.71 par une approximation non linéaire des moindres carrés. Les variations de la conductivité thermique et de la chaleur spécifique des polymères, en fonction de la température, sont respectivement illustrées sur les Figures I.21a et I.21b.



(a) (b)

FIGURE I.21 – (a) Variation de la conductivité thermique de polymères semi-cristallins et amorphes en fonction de la température (b) Variation de la chaleur spécifique de polymères semi-cristallins et amorphes en fonction de la température. [10]

Les observations obtenues ont montré que la conductivité thermique des polymères semi-cristallins diminue avec l'augmentation de la température en phase solide. Au delà de la température de fusion, la conductivité thermique augmente progressivement avec la température. D'autre part, la conductivité des polymères amorphes, en phase vitreuse, est quasi-indépendante de la température alors qu'elle augmente avec la température en phase caoutchoutique. Cette constatation met en évidence l'influence des structures et des configurations des polymères sur l'évolution de la conductivité thermique. En outre, les chaleurs spécifiques des polymères semi-cristallins et amorphes évoluent similairement et augmentent en fonction de la température, sauf pour le PE.

D'autres auteurs ont calculé la conductivité thermique à partir des mesures de la diffusivité thermique ($a = \frac{\lambda}{\rho.c_p}$), de la chaleur spécifique et de la densité. En effet, Iguchi *et al.* [101] et Dos Santos *et al.* [11] ont caractérisé les propriétés thermophysiques du poly(fluorure de vinylidène) PVDF et des copolymères de trifluoroéthylène de vinylidène P(VDF-TrFE). La chaleur spécifique a été identifiée par calorimétrie différentielle à balayage pour une vitesse de chauffe de 10 $°C/min$. La densité à température ambiante a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre alors que la dépendance thermique de la masse volumique a été obtenue à l'aide du logiciel Moldflow Plastics Insight 4. La diffusivité thermique a été mesurée par la méthode flash. La conductivité thermique a été alors calculée à une température de 25°C. Les auteurs ont noté qu'ils étaient les premiers à trouver la variation de la diffusivité thermique du PVDF en phase liquide. Cette évolution a été obtenue en appliquant la méthode flash sur une plage de température allant de 30°C à 203°C (Figure I.22). La diffusivité thermique diminue avec l'augmentation de la température due à la réduction du libre parcours moyen des phonons et est quasi-constante au delà de la température de fusion. Les résultats obtenus par Dos Santos *et al.* [11] sont présentés sur les Figures I.23a et I.23b.

La variation de la diffusivité thermique du PVDF est similaire à celle obtenue par Iguchi *et al.* [101] (Figure I.22). Il est clairement observé sur la Figure I.23a que la chaleur latente de fusion a été incluse dans le calcul de la chaleur spécifique. Le fait que cette chaleur latente

n'a pas été décorrélée a mené à l'obtention d'une variation peu commune de la conductivité thermique comme présentée sur la Figure I.23b. Le pic de fusion endothermique devait être remplacé par une interpolation linéaire pour obtenir des résultats raisonnables.

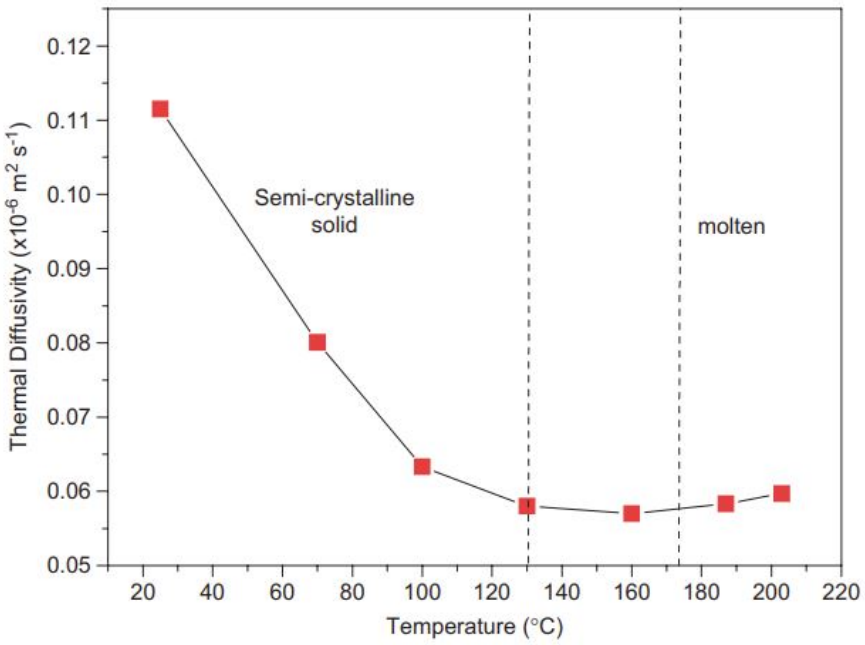
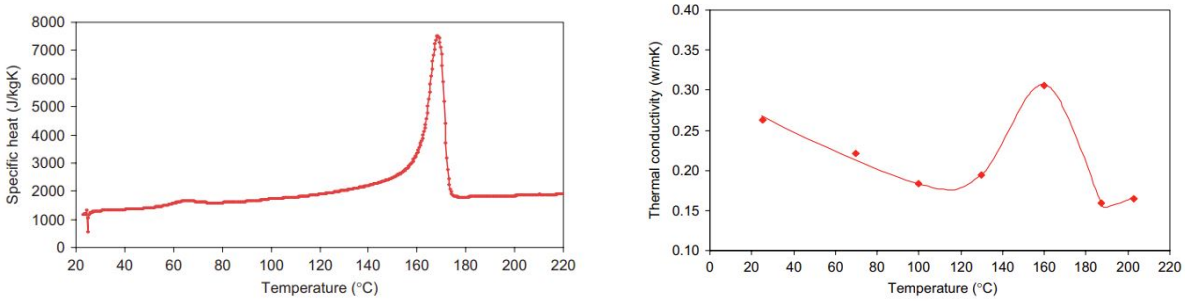


FIGURE I.22 – Variation de la diffusivité thermique du PVDF en fonction de la température [11]



(a) (b)

FIGURE I.23 – (a) Variation de la chaleur spécifique du PVDF en fonction de la température (b) Variation de la conductivité thermique du PVDF en fonction de la température [11]

Une approche similaire a été adoptée par Dos Santos *et al* [12] dans le but de caractériser la variation de la conductivité thermique des polymères amorphes et semi-cristallins en fonction de la température. La diffusivité thermique des polymères semi-cristallins est déterminée par la méthode flash pour en déduire la conductivité thermique, alors que la conductivité des matériaux amorphes a été trouvée directement par la méthode du fil chaud. La méthode flash a été appliquée sur les polymères semi-cristallins puisque la méthode du fil chaud utilisée exige une masse de 1,5 kg de polymère. Une longue période de chauffage ($\approx$ 6 heures) est

alors requise pour atteindre l'équilibre thermique et la diffusion rapide de la chaleur à la température de fusion des cristaux provoque des difficultés à maintenir le thermocouple sur la surface de contact. Les résultats obtenus pour un polymères semi-cristallin HDPE sont présentés sur les Figures I.24a, I.24b et I.24c.

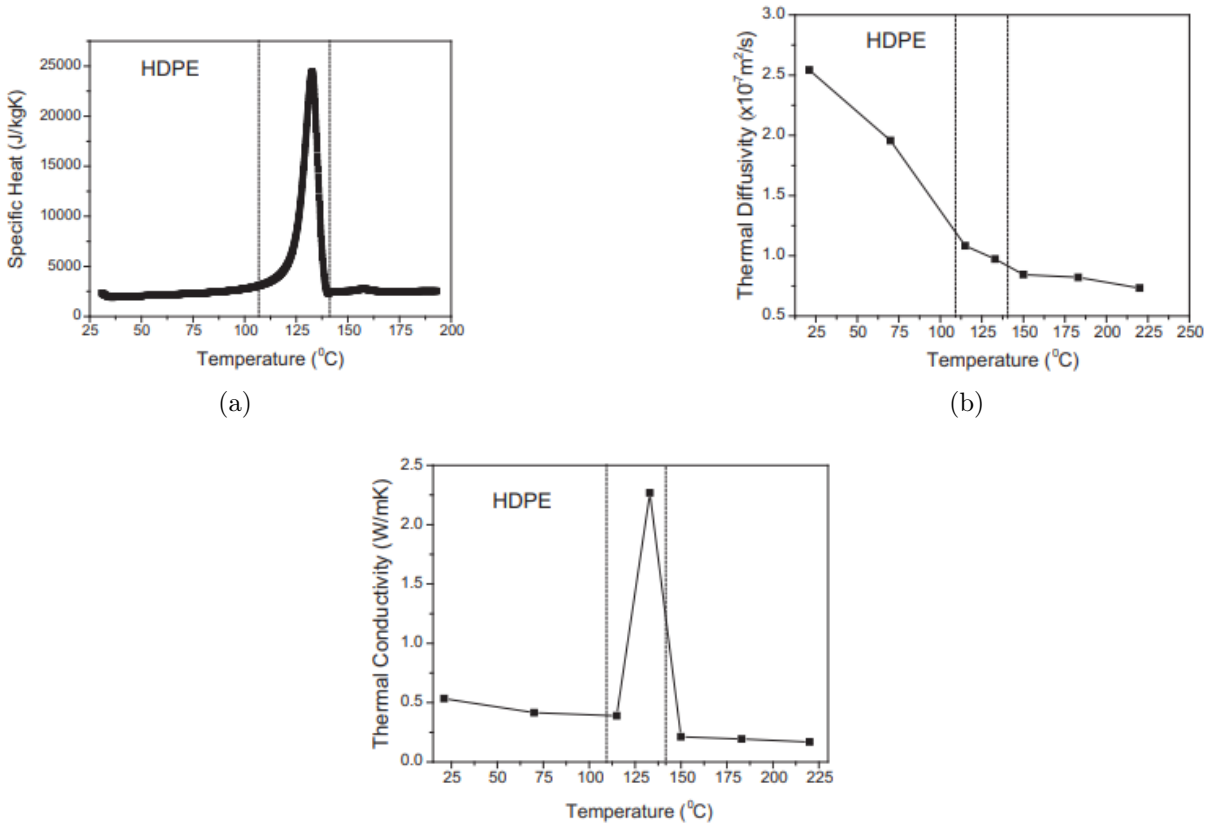


FIGURE I.24 – (a) Variation de la chaleur spécifique du HDPE en fonction de la température (b) Variation de la diffusivité thermique du HDPE en fonction de la température (c) Variation de la conductivité thermique du HDPE en fonction de la température [12]

Les auteurs ont aussi inclus la chaleur latente de fusion dans le calcul de la chaleur spécifique ce qui a conduit à des variations excessives de la conductivité thermique. D'autre part, il a été trouvé que la variation de la conductivité, en dessous de la température de fusion, est analogue à un modèle théorique décrivant la variation de la conductivité thermique des matériaux céramiques composés d'une phase cristalline et d'une phase vitreuse [102]. Elle est exprimée par la formule suivante :

$$\lambda = \frac{1}{AT + B + \frac{C}{T}} \tag{I.73}$$

où A, B et C sont des constantes déterminées expérimentalement.

Afin d'interpréter la diminution de la conductivité thermique avec la température, on rappelle l'expression de la conductivité thermique des matériaux diélectriques [103] :

$$\lambda = \frac{1}{3}.\rho.c_p.v.l \tag{I.74}$$

où v est la vitesse moyenne des phonons et l leur libre parcours moyen.

L'augmentation de la température des polymères semi-cristallins induit deux effets contradictoires : la chaleur spécifique augmente légèrement alors que la diffusivité thermique diminue en raison de la réduction du libre parcours moyen des phonons. Il en résulte une faible diminution de la conductivité avec l'augmentation de la température sauf pour le polyamide 6 (PA6). La croissance de sa conductivité thermique avec la température est due à l'augmentation plus importante de sa chaleur spécifique.

Concernant les polymères amorphes, la variation de la conductivité thermique en fonction de la température est montrée sur la Figure I.25. On distingue deux phases principales : la phase vitreuse et la phase caoutchoutique. La conductivité de la phase vitreuse augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de transition vitreuse T_g. La variation de la conductivité en fonction de la température est semblable à la variation de la conductivité des matériaux céramiques amorphes exprimée par la formule suivante :

$$\lambda = CT + D \tag{I.75}$$

où C et D sont des constantes déterminées expérimentalement.

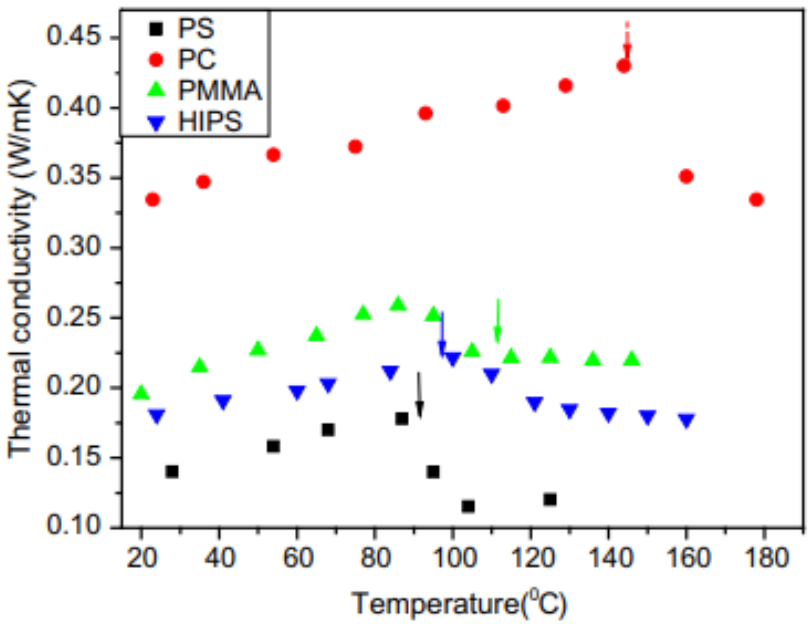
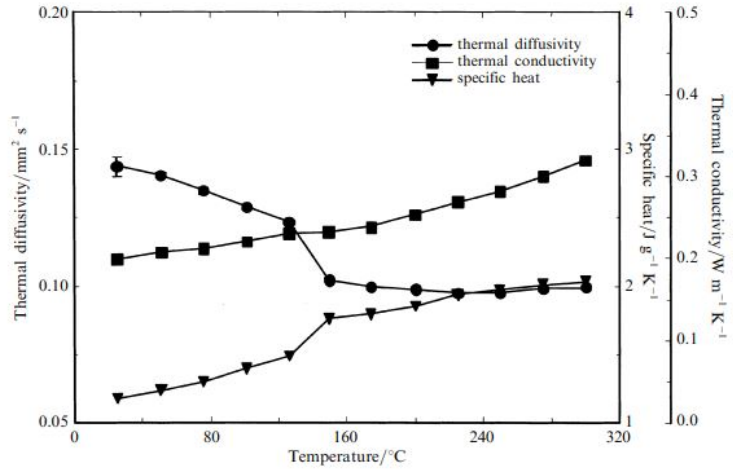


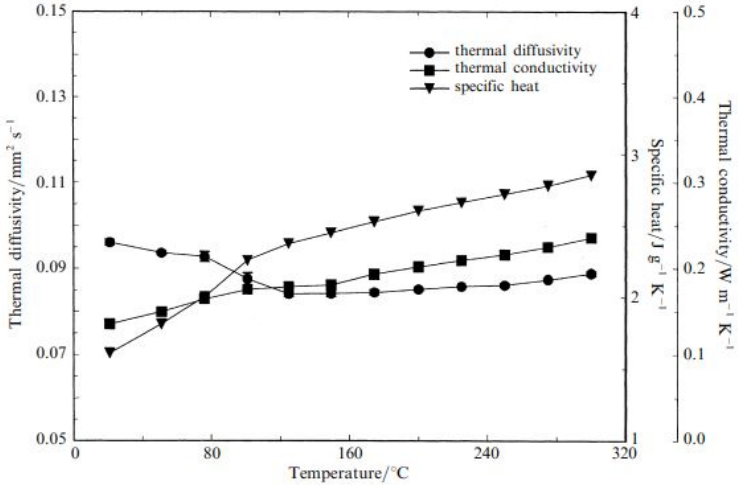
FIGURE I.25 – Variation de la conductivité thermique des polymères amorphes en fonction de la température [12]

Cette augmentation est liée à l'augmentation de la chaleur spécifique étant donné que le libre parcours moyen des phonons de la phase vitreuse est indépendant de la température. Au delà de la T_g, la mobilité des chaînes moléculaires de la phase caoutchoutique augmente. Le désordre de la structure amorphe cause ainsi la dispersion des phonons qui à son tour réduit la conductivité thermique.

Blumm *et al.* [13] ont caractérisé les propriétés thermophysiques du polycarbonate (PC) amorphe et du polypropylène (PP) semi-cristallin sur une plage de température allant de la température ambiante jusqu'à 300°C. La diffusivité thermique a été déterminée par la méthode flash en utilisant un porte échantillon conçu spécifiquement pour les liquides et les matériaux pâteux. Les variations de la chaleur spécifique, de la diffusivité thermique et de la conductivité thermique du PC et du PP sont représentées sur les Figures I.26a et I.26b respectivement.



(a)



(b)

FIGURE I.26 – (a) Variation de la diffusivité thermique, de la chaleur spécifique et de la conductivité thermique du polycarbonate en fonction de la température (b) Variation de la diffusivité thermique, de la chaleur spécifique et de la conductivité thermique du polypropylène en fonction de la température [13]

La diffusivité thermique du PC décroît avec l'augmentation de la température et une diminution brusque est remarquée au niveau de la température de transition vitreuse. La chaleur spécifique, mesurée par calorimétrie différentielle classique, augmente linéairement en fonction de la température. Un changement de la pente de variation de $c_p(T)$ a lieu au delà de la T_g. On constate que la conductivité thermique augmente en fonction de la température sans être affectée par la T_g. Une analyse similaire a été réalisée sur le PP mais en prenant en considération la fusion des cristaux durant de la phase de chauffe. Pour le calcul de la chaleur spécifique, la chaleur latente de fusion a été exclue et remplacée par une interpolation linéaire sur la plage de température comprise entre 120°C et 220°C. La conductivité thermique du PP augmente linéairement en fonction de la température et une faible chute de sa valeur est constatée durant la fusion.

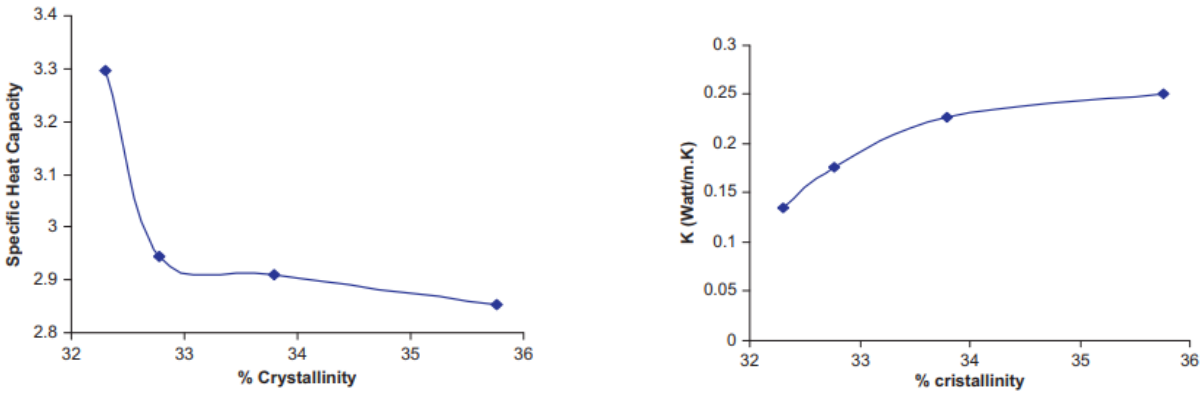
I.6.2 Effet de la cristallinité sur la conductivité thermique des polymères semi-cristallins

La littérature comporte une multitude de travaux de recherche qui ont visé à évaluer la variation de la conductivité thermique des polymères en fonction du pourcentage de cristallinité. Des polymères solides avec des pourcentages de cristallinité connus ont fait l'objet de ces études. Bioki *et al*. [14] ont caractérisé des échantillons de polyéthylène à basse densité (LDPE). Des lamelles de LDPE ont été compressées et chauffées à une température de 165°C puis refroidies jusqu'à la température ambiante par quatre différents modes : refroidissement dans un four, refroidissement dans l'air ambiant, refroidissement par cassette et refroidissement par azote liquide. Les différentes vitesses de refroidissement conduisent à l'obtention d'échantillons n'ayant pas le même pourcentage de cristallinité. Effectivement, une vitesse de refroidissement lente favorise la germination et la croissance des cristaux d'où l'augmentation du taux de cristallinité. Le pourcentage de cristallinité X a été trouvé par calorimétrie différentielle classique en appliquant la formule suivante :

$$X = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \tag{I.76}$$

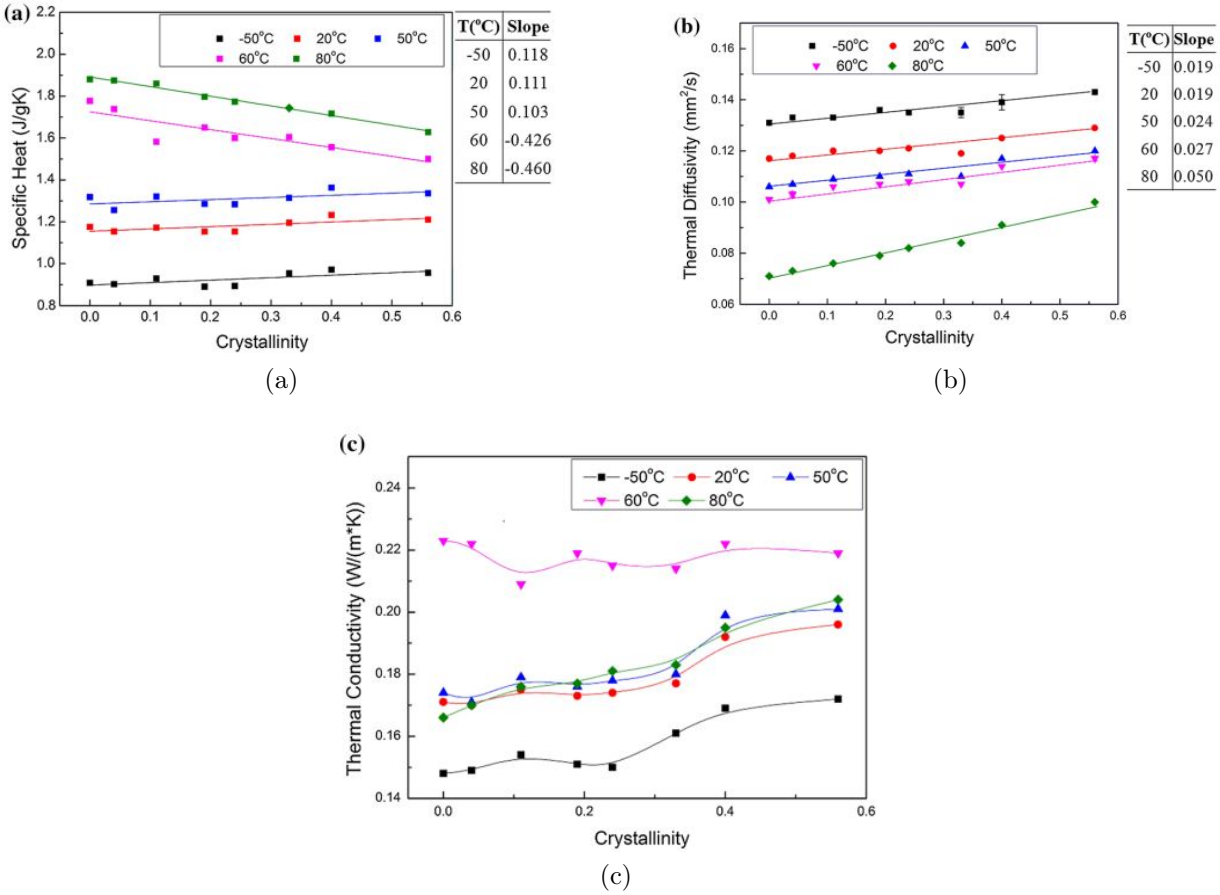
où ΔH_f est l'enthalpie de fusion mesurée et ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion d'un polymère 100% cristallin.

La conductivité thermique des échantillons a été mesurée par un dispositif dont le principe est similaire à celui de la plaque chaude gardée [104] et la capacité thermique a été déterminée par des mesures DSC. Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures I.27a et I.27b. La chaleur spécifique du polymère semi-cristallin diminue avec l'augmentation du taux de cristallinité étant donné que la chaleur spécifique de la partie amorphe est supérieure à celle de la partie cristalline [105]. On observe que la conductivité thermique augmente avec le taux de cristallinité en raison de l'augmentation de la vitesse des phonons et de leur libre parcours moyen dans la partie cristalline organisée.



(a) (b)

FIGURE I.27 – (a) Variation de la chaleur spécifique du LDPE en fonction du pourcentage de cristallinité (b) Variation de la conductivité thermique du LDPE en fonction du pourcentage de cristallinité [14]



(a) (b) (c)

FIGURE I.28 – (a) Variation de la chaleur spécifique du PLA en fonction du taux de cristallinité à différents niveaux de température (b) Variation de la diffusivité thermique du PLA en fonction du taux de cristallinité à différents niveaux de température (c) Variation de la conductivité thermique du PLA en fonction du taux de cristallinité à différents niveaux de température [15]

Bai *et al.* [15] ont appliqué une méthode indirecte pour estimer la variation de la conductivité thermique de l'acide polylactique (PLA) en fonction de sa cristallinité. Plusieurs échantillons ont été cristallisés à une température de 120°C pour différentes durées menant à différents pourcentages de cristallinité. Ces pourcentages ont été déterminés par des mesures WAXD (wide angle X-ray scattering) et la diffusivité thermique a été mesurée par la méthode flash. Des mesures de la densité et de la chaleur spécifique ont été réalisées dans le but de calculer les conductivités thermiques des différents échantillons de PLA. Les variations des propriétés thermophysiques du PLA en fonction de la cristallinité et pour une marge de température allant de -50°C à 80°C sont représentées sur les Figures I.28a, I.28b et I.28c.

La capacité thermique augmente linéairement en fonction de la cristallinité pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse et diminue pour des températures supérieures à la T_g. Cette observation signifie, qu'à des températures supérieures à la T_g, la chaleur spécifique de la phase amorphe caoutchoutique est supérieure à celle de la phase cristalline. Par contre, la diffusivité thermique croît avec l'augmentation de la cristallinité et les pentes sont plus élevées à des températures supérieures à la T_g. Les chaînes moléculaires de la phase amorphe caoutchoutique réduisent le libre parcours moyen des phonons contrairement à la phase cristalline qui favorise son augmentation. Pour cette raison la diffusivité thermique augmente avec le taux de cristallinité. Compte tenu des variations de la diffusivité thermique et de la chaleur spécifique, la conductivité thermique du PLA augmente avec la cristallinité.

Jia *et al.* [106] ont élaboré une formule empirique liant la conductivité thermique du PE avec la température du polymère et le pourcentage de cristaux. Pour cela les conductivités thermiques d'une série de PE (HDPE, MDPE, LLDPE, LDPE) ayant différents pourcentages de cristallinité ont été mesurées à partir de la technique du fil chaud. Le pourcentage de cristaux de chaque échantillon a été déterminé par des mesures calorimétriques (DSC). Les conductivités calculées par la relation obtenue sont en bon accord avec des mesures de conductivités issues d'autres travaux de recherche avec des écarts qui ne dépassent pas 3,5%.

I.6.3 Evolution de la diffusivité thermique en cours de cristallisation

Marsh *et al.* [16] ont observé, à l'aide de la méthode flash, l'évolution de la diffusivité thermique de l'acide polylactique durant sa cristallisation froide. Le choix du polymère d'étude est un PLA dont la composition est répartie entre 4% de stéréoisomère D et 96% de stéréoisomère L. Ce grade de PLA est caractérisé par sa lente cinétique de cristallisation qui est idéale pour l'étude de l'évolution de sa diffusivité thermique durant la cristallisation froide. Les disques de PLA, d'épaisseur $1,1 \pm 0,1\ mm$ et recouverts d'une couche de graphite, sont soumis à des pulses lasers à des intervalles de temps bien déterminés. La diffusivité thermique est calculée à l'aide du modèle de Cape-Lehman qui considère les pertes thermiques radiatives aux surfaces de l'échantillon et à ses bords [81]. Le changement de la diffusivité thermique d'un échantillon amorphe et d'un échantillon semi-cristallin (de 51% de cristaux) est enregistré sur des intervalles de température de 2 à 5°C durant le chauffage de la température ambiante jusqu'à une température de 80°C. Le changement de la diffusivité thermique ainsi que le flux de chaleur enregistré par DSC sont représentés sur la Figure I.29. Les auteurs observent que la diffusivité thermique des échantillons amorphe et semi-cristallin diminue

avec l'augmentation de la température. Cependant, l'organisation des chaînes moléculaires dans la partie semi-cristalline favorise le déplacement des phonons par rapport à la structure amorphe. Ainsi, la diffusivité thermique du PLA semi-cristallin est supérieure à celle du PLA amorphe. L'expansion thermique, qui a lieu avec l'augmentation de la température, réduit la diffusivité thermique et la transition vitreuse à 55°C augmente significativement le volume limitant ainsi le libre parcours moyen des phonons. Il en résulte une diminution brusque de la diffusivité thermique autour de la transition vitreuse qui est détectée par les mesures DSC. Il est également remarqué que la présence d'une phase cristalline limite la réduction de la diffusivité thermique par rapport à l'échantillon complètement amorphe.

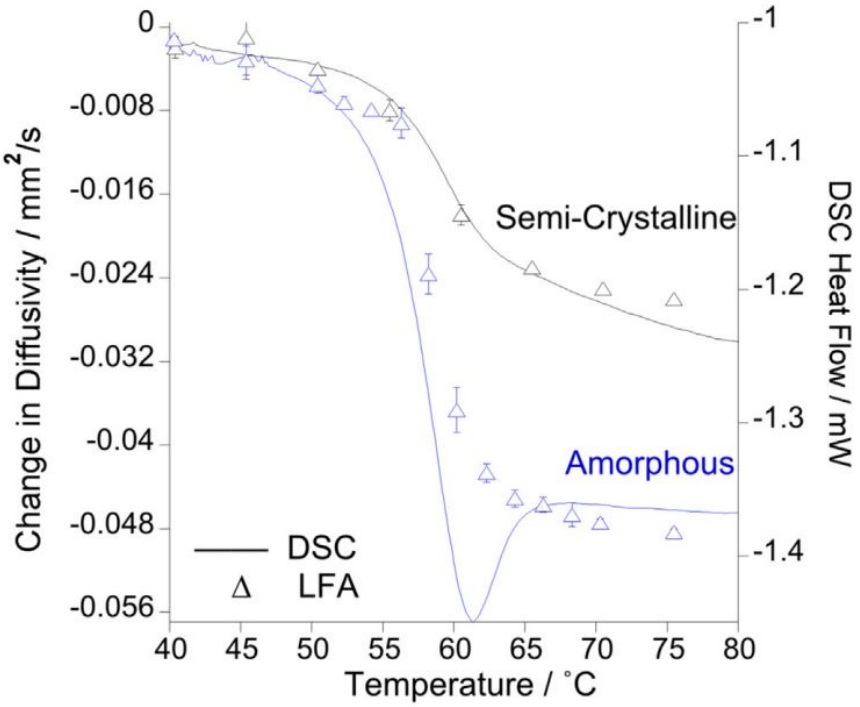


FIGURE I.29 – Changement de la diffusivité thermique et du flux de chaleur du PLA au cours de sa transition vitreuse [16]

D'autre part, des mesures de diffusivité thermique similaires ont été réalisées durant la cristallisation froide du PLA. L'augmentation de la diffusivité thermique durant la cristallisation isotherme à une température de 98,5°C est représentée sur la Figure I.30. La formation des cristaux favorise l'augmentation de la diffusivité thermique et cette augmentation persiste au cours du temps au lieu d'atteindre un plateau fixe. Cette augmentation continue est liée à la cristallisation secondaire. Les auteurs concluent alors que la méthode flash est sensible à la cristallisation primaire et secondaire.

Un chevauchement existe ente la cristallisation primaire et secondaire mais la transition d'une phase à l'autre est marquée par l'intersection des tangentes aux régions primaire et secondaire. L'évolution de la diffusivité thermique en cours de cristallisation a été exploitée à l'aide des théories d'Avrami et de Hoffman-Lauritzen. Les paramètres de la cinétique de cristallisation ainsi obtenus sont analogues aux paramètres obtenus à l'aide de la DSC classique.

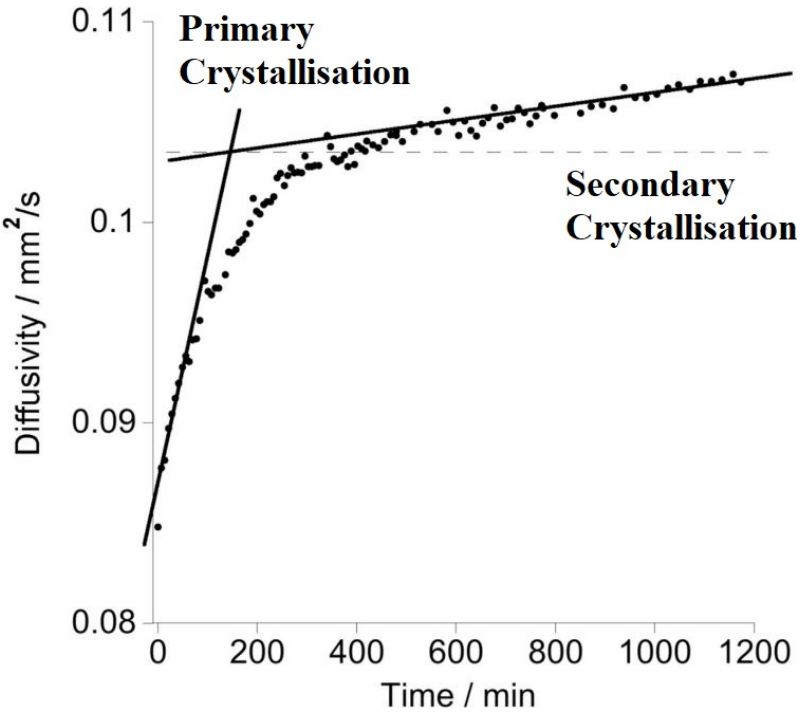


FIGURE I.30 – Changement de la diffusivité thermique du PLA en cours de sa cristallisation isotherme à une température de 98,5 $°C$ [16]

I.7 Les problèmes inverses en thermique

Comme observé dans la section précédente, les outils de caractérisation classiques sont largement utilisés pour estimer l'évolution des propriétés thermophysiques en fonction de la température et du pourcentage de cristaux formés. D'autres études ont eu recours à la stratégie des méthodes inverses afin d'identifier les paramètres inconnus du problème thermique. Ces techniques d'identification sont basées à la fois sur des modélisations fiables des applications expérimentales et des instruments de mesure performants couplés à des systèmes d'acquisition et de traitements numériques puissants. Le principe des problèmes inverses est introduit dans cette section et les techniques de résolution sont présentés en détail. On s'intéresse également aux études précédentes qui ont eu recours aux méthodes inverses pour estimer les propriétés thermophysiques afin d'en tirer une conclusion sur les intérêts et les limites de leurs applications.

I.7.1 Contexte et application

Les problèmes inverses en transfert de chaleur conductif sont appliqués à une multitude de filières : aéronautiques, chimiques, mécaniques, statistiques... On a recours à ce type de protocole dans les domaines d'ingénierie impliquant des transferts thermiques conductifs, convectifs et radiatifs. Leur objectif principal est l'estimation des paramètres ou des fonctions inconnus du problème thermique. Les méthodes inverses sont classés selon le problème thermique et les variables à identifier [107] :

- **Les problèmes inverses pour l'estimation des paramètres de structure** β : cette méthode est fréquemment utilisée pour identifier les propriétés thermophysiques des matériaux en question telles que la conductivité thermique, la capacité thermique volumique, la diffusivité thermique, ainsi que d'autres paramètres du problème thermique comme le coefficient d'échange convectif, l'émissivité, la résistance thermique, l'effusivité thermique... En outre, les propriétés géométriques et optiques liées à la structure et à la forme des matériaux sont estimées par les méthodes inverses.
- **Les problèmes inverses pour l'estimation des conditions initiales** : ce type de problème est dépendant de l'application expérimentale et consiste à identifier l'état initial du problème thermique $T(x, y, z, t = 0)$.
- **Les problèmes inverses pour l'estimation des entrées du problème thermique** : ce type de problème est souvent reconnu pour estimer des sources de chaleur ayant différentes formes dépendamment de l'application expérimentale : point, ligne, surface, source de chaleur volumique...
- **Les problèmes de reconstruction** : dans certains cas, les positions ou les formes des conditions aux limites sont connues. Contrairement à d'autres types de problèmes, les conditions aux limites ne sont ni fixes ni pré-définies. Alors les paramètres définissant ces conditions devront être identifiés.
- **Les problèmes inverses pour la conception optimale** : ce type de problème permet de déterminer les positions optimales des instruments de mesure et des entrées du système. Ce type de problème inverse est normalement combiné avec les problèmes d'estimation de paramètres β afin de réduire les erreurs d'identification. Il contribue ainsi à la conception optimale des appareils et des protocoles expérimentaux. En premier lieu, le choix des paramètres d'entrée et des positions des capteurs est réalisé en optimisant un critère relatif à la sensibilité des sorties aux paramètres β. Afin de réaliser cette conception optimale, les paramètres β à identifier sont considérés connus.

I.7.2 Principe des méthodes inverses

Le principe des méthodes inverses consiste à comparer les résultats expérimentaux ou synthétiques, nommés les observables Y^*, avec les résultats issus d'un modèle direct numérique ou analytique $Y(\beta)$. Comme montré sur la Figure I.31, le modèle direct reproduit les phénomènes expérimentaux et est dépendant des paramètres β à identifier. La comparaison est effectuée par une fonction objectif connue aussi sous le nom de fonction coût. Tant que le vecteur de paramètre β ne satisfait pas le critère pré-défini, l'algorithme d'optimisation continue à ajuster les paramètres et à les implémenter de nouveau dans le modèle direct. L'ensemble des paramètres optimaux $\hat{\beta}$ minimise la différence entre les mesures expérimentales et les résultats numériques.

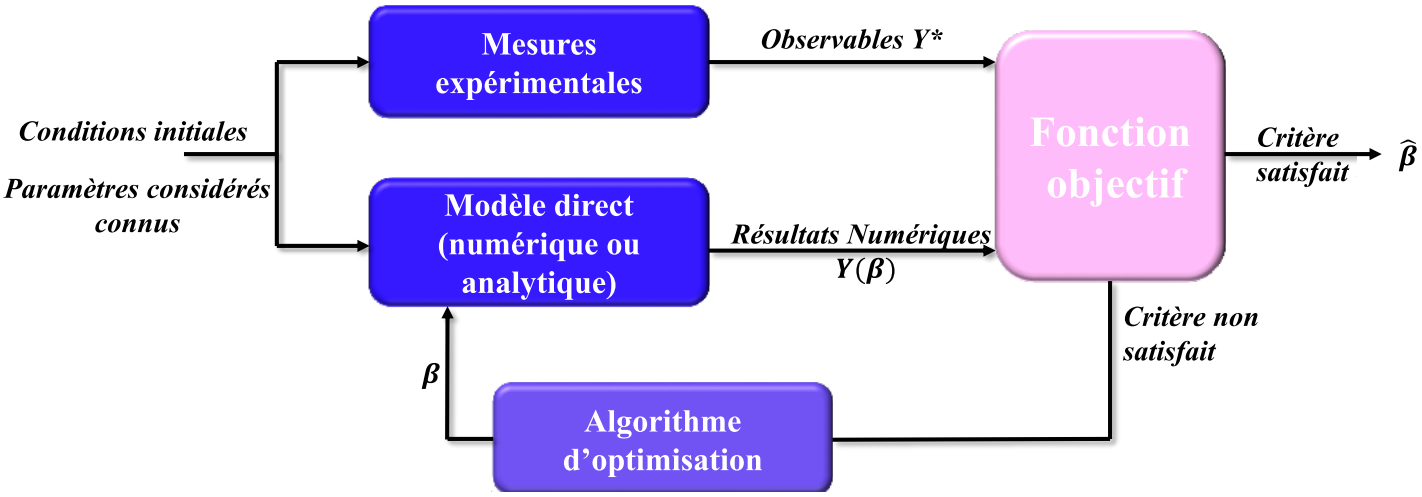


FIGURE I.31 – Principe des méthodes inverses

I.7.3 La fonction objectif

La stratégie de la méthode inverse consiste à retrouver le vecteur de paramètres optimaux $\hat{\beta}$ qui minimise la fonction objectif f :

$$\hat{\beta} = \beta_{opt} = Argmin_{\beta}[f(\beta)] \tag{I.77}$$

La fonction objectif permet de quantifier la différence entre les résultats du modèle direct et les mesures expérimentales.
Dans la majorité des cas, la fonction objectif représente un résidu qui correspond à la différence entre les résultats numériques et expérimentaux : $Re = Y_{exp} - Y_{mod}$. Étant donné que les mesures sont discrétisées dans le temps, le résidu constitue un vecteur dépendant du vecteur de paramètres β : $Re(\beta) = Y_{exp} - Y_{mod}(\beta)$.

La fonction coût, qu'on vise à minimiser, est la norme du résidu $\|Re\|$. Cette norme est définie selon une dimension x par la forme suivante $\|Re\|_x = (\sum_j \|Re_j\|^x)^{\frac{1}{x}}$. En effet une norme de dimension x est notée L_x [108]. En pratique, les fonctions de coût adoptées dans les problèmes inverses sont les suivantes :

- une fonction de norme infinie L_∞ est définie par $\|Re\|_\infty = max\|Y_j^* - Y_j(\beta)\|$ pour un problème discret où Y^* sont les observables expérimentaux et $Y(\beta)$ sont les résultats du modèle direct.
- une fonction de norme L_1 qui a la forme $f(\beta) = \sum_{j=1}^{m}(Y_j^* - Y_j(\beta))$ où m est le nombre de mesures enregistrées.

— une fonction de norme L_2 qui a la forme suivante : $f(\beta) = \sum_{j=1}^{m}(Y_j^* - Y_j(\beta))^2$ où m est le nombre de mesures enregistrées. Cette fonction qui est basée sur des déviations quadratiques est la plus efficace puisqu'elle permet d'éviter la compensation entre les valeurs positives et les valeurs négatives [109]. Cette fonction quadratique est la plus utilisée.

I.7.4 Les algorithmes d'optimisation

Actuellement, l'optimisation est un terme fréquemment utilisé dans différents secteurs académiques et industriels afin d'améliorer les procédés de fabrication, maximiser les efficacités ou minimiser les pertes. Dans le cadre des problèmes inverses, l'optimisation permet d'identifier des paramètres inconnus en minimisant une fonction de coût. Les méthodes d'optimisation présentées dans la suite sont les algorithmes les plus répandus et utilisés. Ils sont classés en deux catégories selon leur nature déterministe ou stochastique. Les résultats d'une approche déterministe sont dépendants des conditions initiales et des paramètres connus. Par contre, les résultats trouvés par un algorithme stochastique possèdent un aspect aléatoire inhérent. Les mêmes conditions initiales et les valeurs implémentées dans la méthode inverse peuvent conduire à différents résultats. Les techniques stochastiques sont avérées bien adaptées pour la recherche d'un minimum global surtout dans le cas où la fonction à minimiser possède une multitude de minimums locaux. Dans ce dernier cas, les méthode déterministes risquent de converger vers un minimum local.

I.7.4.1 Les méthodes déterministes

Comme cité précédemment, les algorithmes déterministes produisent toujours la même sortie pour une même entrée. Ces méthodes peuvent être du premier ordre si le calcul du gradient de la fonction objectif est requis ou du deuxième ordre si on calcule le Hessien. On distingue aussi parmi les algorithmes déterministes des méthodes d'ordre zéro qui se basent uniquement sur la valeur de la fonction objectif comme la méthode du simplex ou l'algorithme de relaxation [110].

Dans la suite, une liste non exhaustive avec une description des algorithmes les plus couramment utilisés sont exposées.

Méthode de Newton. La méthode de Newton est un algorithme descendant du second ordre. L'existence de la dérivée seconde de la fonction objective est une condition nécessaire à l'utilisation de cette méthode.
Une estimation $p(\beta)$ de la fonction f en un point β_k est donnée par le développement de Taylor du second ordre :

$$p(\beta) = f(\beta_k) + (\beta - \beta_k)^T \nabla f(\beta_k) + \frac{1}{2}(\beta - \beta_k)^T [\nabla^2 f(\beta_k)](\beta - \beta_k) \tag{I.78}$$

La minimisation de p permet d'obtenir β_{k+1}, à condition que la matrice Hessienne soit inversible :

$$\beta_{k+1} = \beta_k - \frac{\nabla f(\beta_k)}{\nabla^2 f(\beta_k)} \tag{I.79}$$

∇f et $\nabla^2 f$ étant respectivement les dérivées du premier et du second ordre de la fonction objectif.
Étant donné que cette méthode est descendante, la direction de descente est la suivante :

$$d_k = -[\nabla^2 f(\beta_k)]^{-1}.\nabla f(\beta_k) \tag{I.80}$$

Dans le cas où la matrice Hessienne est non réversible, la direction descendante est calculée en résolvant la formule suivante :

$$[\nabla^2 f(\beta_k)].d = -\nabla f(\beta_k) \tag{I.81}$$

Le pas δ est contrôlé par un problème itératif $1D$ de minimisation dont la formulation est la suivante :

$$min[g(\delta) = f(\beta_k + d_k.\delta)] \tag{I.82}$$

La nouvelle valeur du paramètre à identifier est alors trouvée [110] :

$$\beta_{k+1} = \beta_k + d_k.\delta_k \tag{I.83}$$

Nous devons signaler que l'algorithme risque de diverger dans les cas suivants :
- la matrice Hessienne n'est pas inversible.
- le point de départ est trop éloigné de la solution.
- la direction n'est pas descendante.

Méthode de gradient conjugué. La méthode du gradient conjugué est un algorithme du premier ordre. C'est une méthode de descente à pas optimal permettant de minimiser les fonctions quadratiques et non-quadratiques.

Méthode appliquée pour les fonctions quadratiques. Soit f une fonction quadratique de la forme suivante :

$$f(\beta) = \frac{1}{2}\beta^T Q\beta - B^T\beta \tag{I.84}$$

Q est une matrice symétrique définie positive telle que :

$$\nabla f(\beta) = (Q\beta - B)^T \qquad \nabla^2 f(\beta) = Q \tag{I.85}$$

L'étape fondamentale de cette méthode consiste à calculer le pas δ_k :

$$\delta_k = min[f(\beta_k - \delta.\nabla f(\beta_k)] \tag{I.86}$$

Puis de trouver la nouvelle valeur de β :

$$\beta_{k+1} = \beta_k + d_k.\delta_k \tag{I.87}$$

Chaque direction de descente est conjuguée à la direction précédente par rapport à Q. La direction à une itération k est trouvée en utilisant une combinaison linéaire entre la direction précédente d_{k-1} et la descente avec la plus forte pente $-\nabla f(\beta_k)$:

$$d_k = s_k.d_{k-1} - \nabla f(\beta_k) \tag{I.88}$$

De plus d_k et d_{k-1} devront satisfaire la condition suivante :

$$d_{k-1}^T Q d_k = 0 \tag{I.89}$$

On obtient alors l'expression suivante :

$$-d_{k-1}^T Q \nabla f(\beta_k) + s_k d_{k-1}^T Q d_{k-1} = 0 \tag{I.90}$$

La valeur de s_k peut être calculée par différentes méthodes :

1. Méthode de Fletcher-Reeves [111] :

$$s_k = \frac{||\nabla f(\beta_k)||^2}{||\nabla f(\beta_(k-1))||^2} = \frac{\nabla f(\beta_k).\nabla f(\beta_k)}{\nabla f(\beta_{k-1}).\nabla f(\beta_{k-1})} \tag{I.91}$$

2. La méthode de Polak et Ribiere [111] :

$$s_k = \frac{\nabla f(\beta_k).\nabla f(\beta_k) - \nabla f(\beta_{k-1})}{\nabla f(\beta_{k-1}).\nabla f(\beta_{k-1})} \tag{I.92}$$

La direction descendante est alors calculée par l'équation de récurrence :

$$d_k = -\nabla f(\beta_k) + \frac{||\nabla f(\beta_k)||^2}{||\nabla f(\beta_(k-1))||^2}.d_{k-1} \tag{I.93}$$

Méthode appliquée pour les fonctions arbitraires. La méthode présentée précédemment peut être appliquée dans le cas où la fonction objectif, pour une valeur autour de la solution $\hat{\beta}$, est proche de la fonction quadratique. Si cette condition n'est pas validée, la méthode du gradient conjugué n'est plus applicable. Il est alors recommandé de réinitialiser la direction d en fonction de la direction descendante selon la plus forte pente $-\nabla f(\beta_k)$ [110].

Méthode de Gauss-Newton. Les problèmes de moindre carrés non linéaires ont pour but de minimiser les fonctions objectifs de la forme :

$$f(X) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{m} g_i^2(X) \tag{I.94}$$

Ces fonctions sont généralement utilisées sous la forme vectorielle $F : R^n \to R^m$:

$$F(X) = \begin{pmatrix} g_1(X) \\ \vdots \\ g_m(X) \end{pmatrix} \tag{I.95}$$

On obtient donc :

$$f(X) = \frac{1}{2} F(X)^T F(X) \tag{I.96}$$

Le gradient de la fonction f est écrit sous la forme suivante :

$$\nabla f(X) = \sum_{i=1}^{m} g_i(X) \nabla g_i(X) = J_F(X)^T F(X) \tag{I.97}$$

où $J_F(X)$ est la matrice Jacobienne de la fonction $F(X)$.

Le Hessien de f s'écrit sous la forme suivante :

$$\nabla^2 f(X) = \sum_{i=1}^{m} \nabla g_i(X) \nabla g_i(X)^T + \sum_{i=1}^{m} g_i(X) \nabla^2 g_i(X) = J_F(X)^T J_F(X) + \sum_{i=1}^{m} g_i(X) \nabla^2 g_i(X) \tag{I.98}$$

Le second terme de l'équation I.98 est très coûteux à calculer mais il peut être négligé car il est relativement faible quand on s'approche du minimum. Alors le Hessien est exprimé sous la forme suivante :

$$R(X) = J_F(X)^T J_F(X) \tag{I.99}$$

On note que cette matrice est définie positive. La méthode de Gauss-Newton consiste à utiliser cette approximation en appliquant la logique de la méthode de Newton.

La direction de descente est en pratique calculée de la façon suivante :

$$D = -R^{-1}(X) \nabla f(X) \tag{I.100}$$

Cependant, elle est trouvée sans inverser la matrice Hessienne $R(X)$ en résolvant l'équation suivante :

$$(R(X) + \Delta) D = -\nabla f(X) \tag{I.101}$$

Δ est une matrice diagonale telle que $R(X) + \Delta$ soit définie positive afin que la direction D soit une direction de descente.

Ainsi la matrice $J_F(X)^T J_F(X)$ est presque toujours définie positive et la direction calculée est une direction de descente. Comparé à l'algorithme de Newton, l'algorithme de Gauss-Newton est robuste à condition que le point de départ soit au voisinage d'un minimum local.

Méthode de Levenberg-Marquardt. La méthode de Newton diverge dans le cas où le point de départ est loin du minimum alors que la méthode du gradient conjugué reste efficace. L'algorithme de Levenberg-Marquardt a pour intérêt de profiter des points forts de ces deux algorithmes [112] [113]. La direction de descente D_k de cette méthode est la solution de l'équation suivante :

$$(R(X) + \lambda_k I) D_k = -\nabla f(X) \qquad \text{avec } \lambda_k > 0 \tag{I.102}$$

Deux approches sont adaptées pour cette méthode :

- si λ_k est nul, la direction de descente est la direction calculée par un algorithme de Gauss-Newton.
- si λ_k tend vers l'infini, la direction de descente est la direction calculée par la méthode du gradient conjugué.

La valeur de λ_k est calculée à chaque itération et on a recours à la méthode du gradient conjugué dans le cas où l'algorithme de Gauss-Newton n'est pas adapté. λ_k augmente ou diminue dépendamment de l'évolution du problème d'optimisation. La valeur de λ_k est diminuée si la fonction objectif diminue alors qu'elle est augmentée en cas de divergence (la fonction objectif augmente).

La méthode de Levenberg-Marquardt est connue pour sa robustesse et son efficacité. Elle est considérée comme l'algorithme de référence pour la minimisation des méthodes de moindre carrés non linéaires.

La méthode du point intérieur. Les méthodes de point intérieur permettent la résolution de problèmes d'optimisation quadratiques convexes, linéaires ou non-linéaires (Section II.6.1). Elles sont plus généralement appliquées aux problèmes d'optimisations convexes à condition que ces derniers disposent d'une fonction barrière représentant les contraintes relatives aux paramètres inconnus dans le domaine de recherche.

Ces algorithmes ont surpassé les méthodes basées sur l'algorithme du simplexe qui ont été largement utilisées dans l'optimisation linéaire [114]. Ils se distinguent par leur capacité d'atteindre l'optimum du problème en passant par l'intérieur de l'ensemble des solutions réalisables. L'implémentation de l'algorithme dans des applications informatiques a été détaillée par Byrd *et al.* [115]. Puisque le problème d'optimisation est soumis à des contraintes, le Lagrangien du problème est formulé [116] [117]. Le problème qui en dérive est alors résolu par la méthode de Newton. Dans le cas où le problème est non convexe, la méthode du gradient conjugué est appliquée.

I.7.4.2 Les méthodes stochastiques

Parmi les méthodes stochastiques, on distingue les méthodes méta heuristiques qui sont fondées sur des principes physiques ou biologiques. Leur stratégie consiste à mimer des processus d'évolution ou d'apprentissage dictés par des règles physiques ou issues de l'évolution naturelle [118]. Les méthodes heuristiques sont adaptées pour la résolution de problèmes complexes vu leur aptitude à explorer le domaine de recherche et exploiter les solutions les plus prometteuses. Ces méthodes s'appuient aussi sur le principe de la mémoire en exploitant les nouveaux et les anciens candidats afin de guider la recherche. Elles sont caractérisées par le fait qu'elles soient approximatives, de l'ordre zéro, globales et mono-objectifs. Leur exécution est réalisée par des calculs itératifs et en parallèle. Parmi les méthodes méta heuristiques, les plus populaires sont l'optimisation par essaim de particules (PSO) et l'algorithme génétique (GA). Leurs méthodologies sont décrites en détails dans cette section.

Optimisation par essaim de particules (PSO). L'optimisation par essaim de particules est une méthode stochastique capable de résoudre des problèmes complexes. Cet algorithme est relativement simple à implémenter et ne nécessite pas un grand nombre de paramètres. Cette méthode d'ordre zéro a prouvé son efficacité dans différents domaines de l'ingénierie [119] [120] [121] [122] [123] [124] [125] avec notamment des problèmes de transferts thermiques [126] [127] [128] [129] [130]. Elle compte principalement sur "l'intelligence" des particules qui évoluent selon le modèle des interactions entre les différents individus d'un "milieu biologique".

Chaque particule de l'essaim représente une solution potentielle du problème. Elle possède une position et une vitesse initiale aléatoire. Une perspective sociologique permet d'analyser le comportement et l'évolution de la position $x_i(t)$ et de la vitesse $v_i(t)$ de chaque particule. Ces particules sont en quête de la solution optimale dans un domaine borné. Chaque particule est capable de mémoriser sa position et de la partager avec son entourage. Les particules de

l'essaim vont alors évoluer selon leurs propres expériences et les informations communiquées par les autres. Le principe d'évolution d'une particule durant chaque génération est présenté sur la Figure I.32 et est exprimé par la formule suivante :

$$v_i^{k+1} = w.v_i^k + c_1.r_1(i,k).[G^k - x_i^k] + c_2.r_2(i,k).[P_i^k - x_i^k] \tag{I.103}$$

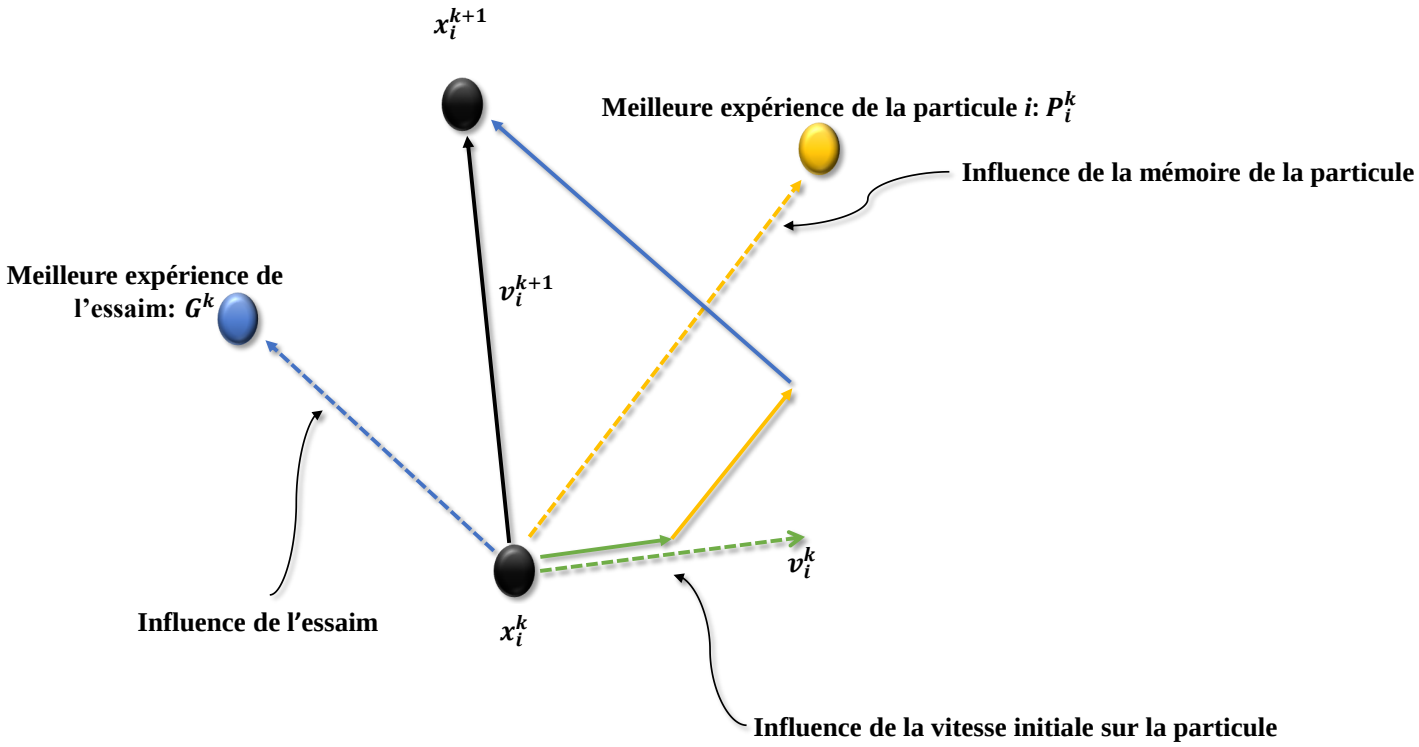


FIGURE I.32 – Exemple d'interactions entre une particule et l'essaim

Le premier terme, $w.v_i^k$, montre que la particule est influencée par sa vitesse précédente. Ce terme intervient car la particule a "confiance" dans le fait qu'elle se dirigeait dans la bonne direction et va poursuivre son trajet selon un coefficient d'inertie w. Des valeurs élevées de w permettent d'explorer plus largement le domaine de solution alors que des petites valeurs de w accélère la convergence. Pour notre cas, afin d'explorer le plus de solutions possibles durant les premières itérations de l'algorithme, la valeur de w est fixée à 1,1. Par la suite, ce coefficient va être modifié selon l'évolution de la fonction objectif au cours des itérations. Dans le cas où un progrès a lieu suite à deux itérations successives ou moins, la valeur de w est multipliée par 2. En outre, si aucun progrès n'est remarqué au bout de 5 itérations ou plus w sera divisé par 2. La valeur de w devra toujours être comprise entre 0,1 et 1,1.

Le second terme, $c_1.r_1(i,k).[G^k - x_i^k]$, représente le caractère sociale qui incite la particule à se diriger vers la position optimale de l'essaim G^k.

Le troisième terme, $c_2.r_2(i,k).[P_i^k - x_i^k]$, exprime l'influence de la meilleure expérience de la particule sur son évolution et est connu sous le nom de caractère cognitif.

Les termes c_1 et c_2 sont des coefficients d'accélération et leur nomenclature est relative au caractère de chaque terme de l'équation I.103. Le coefficient c_1 est nommé facteur d'accélération social et c_2 le facteur d'accélération cognitif. D'autre part, les termes r_1 et r_2 sont des valeurs aléatoires comprises entre 0 et 1 désignées pour chaque particule i à chaque itération k. Elles sont introduites pour éviter que l'algorithme ne se piège dans un minimum local.

La nouvelle position x_i^{k+1} de la particule i à l'itération k est calculée en fonction de sa position précédente x_i^k et de sa nouvelle vitesse v_i^{k+1} :

$$x_i^{k+1} = x_i^k + v_i^{k+1} \tag{I.104}$$

L'algorithme génétique (GA). L'algorithme génétique est un des premiers algorithmes d'optimisation stochastique qui s'inspire du comportement et de l'évolution des populations. Il se base sur la simulation des gènes des créatures qui tendent à subir des mutations selon l'instinct de survie. Cette logique reflète principalement la théorie d'évolution de Darwin [131] [132]. Chaque chromosome correspond à une solution et chaque gène représente un seul paramètre. Le potentiel de chaque individu de la population est évalué à partir d'une fonction objectif. La sélection des meilleures solutions est aléatoire et est réalisée par le mécanisme de la roulette dans le but d'améliorer les solutions inconvenables. Cette opération est capable de sélectionner les meilleures solutions puisque la probabilité d'adopter une solution est inversement proportionnelle à la valeur de sa fonction objectif. La probabilité de se retrouver dans un optimum local est faible en raison de la possibilité de sélectionner des solutions non compatibles.

L'aspect stochastique de cet algorithme met en question sa fiabilité et son aptitude à estimer les meilleurs résultats. Le point fort de cet algorithme est le fait qu'il conserve les meilleures individus de chaque génération et les utilise pour améliorer les autres solutions. Cette évolution garantie la progression de la population en passant d'une génération à une autre. L'algorithme génétique d'optimisation se déroule en 4 étapes principales aptes à recombiner les individus pour donner naissance à des nouvelles générations et à les muter tout en conservant les meilleurs individus. Les principales étapes de l'algorithme génétique sont brièvement décrites ci-dessous :

La population initiale. L'algorithme génétique crée une population dont les individus sont représentés par des chromosomes dont les variables à identifier constituent les gènes. La population peut être générée par une distribution Gaussienne aléatoire qui permet d'augmenter la diversité des individus. Les individus de la première population doivent être distribués dans tout l'espace de recherche afin d'améliorer la possibilité de trouver des solutions satisfaisantes.

La sélection. Dans la nature, l'individu le plus pertinent est apte à trouver de la nourriture et à s'accoupler avec d'autres individus. Cette sélection naturelle est basée sur les compétences de chaque individu. Le fait de retenir ces individus permet de transmettre leurs gènes à la prochaine génération. Le système de roulette est appliqué pour sélectionner les individus selon des probabilités proportionnelles aux valeurs de leur fonctions objectifs. La Figure I.33 illustre le principe de sélection des individus par le système de la roulette. Il est évident que le meilleur individu (n°1) a la plus grande probabilité d'être sélectionné alors que l'individu (n°2) a la plus faible chance d'être choisi.

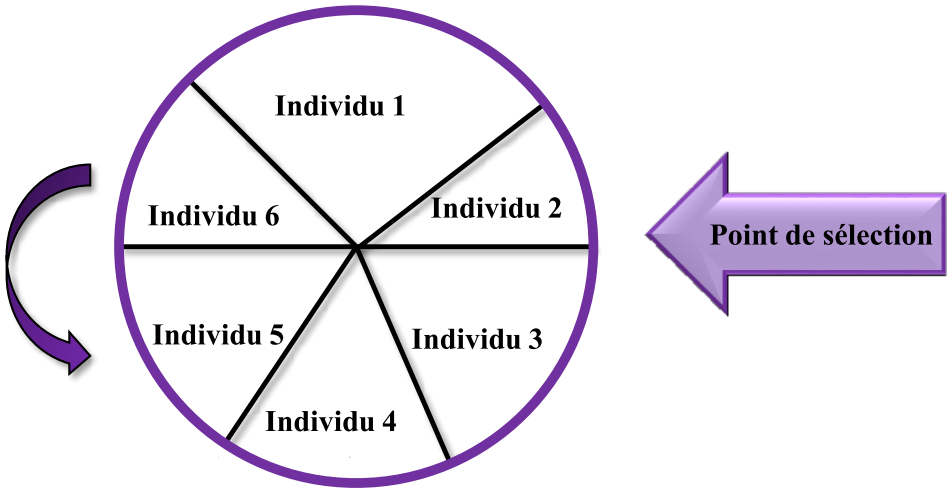


FIGURE I.33 – Sélection des individus de la population par le mécanisme de la roulette

Notons qu'il existe des opérateurs, autres que le système de la roulette, qui permettent de sélectionner des individus d'une population. En voici quelques exemples :

- la sélection de Boltzmann [133]
- la sélection par tournoi [134]
- la sélection par rang [135]
- la sélection en régime permanent [136]
- la sélection par troncature [137]
- la sélection locale [138]
- la sélection floue [139]
- la sélection d'aptitude uniforme [140]
- la sélection proportionnelle [141]
- la sélection par rang linéaire [141]
- la reproduction en régime permanent [142]
- la sélection des élites [143]

La recombinaison. Suite à la sélection des individus de la population, ils devront donner naissance à une nouvelle génération. La création des nouveaux individus est similaire au principe naturel de combinaison des gènes des parents choisis afin de générer de nouveaux chromosomes. La recombinaison peut avoir lieu en un point ou en deux points distincts comme montré sur la Figure I.34. Si la recombinaison a lieu en un seul point, les chromosomes des deux parents sont échangés en amont et en aval de ce point. Dans le second cas, l'échange a lieu entre les deux points uniquement.

D'autres techniques de recombinaison sont disponibles dans la littérature :

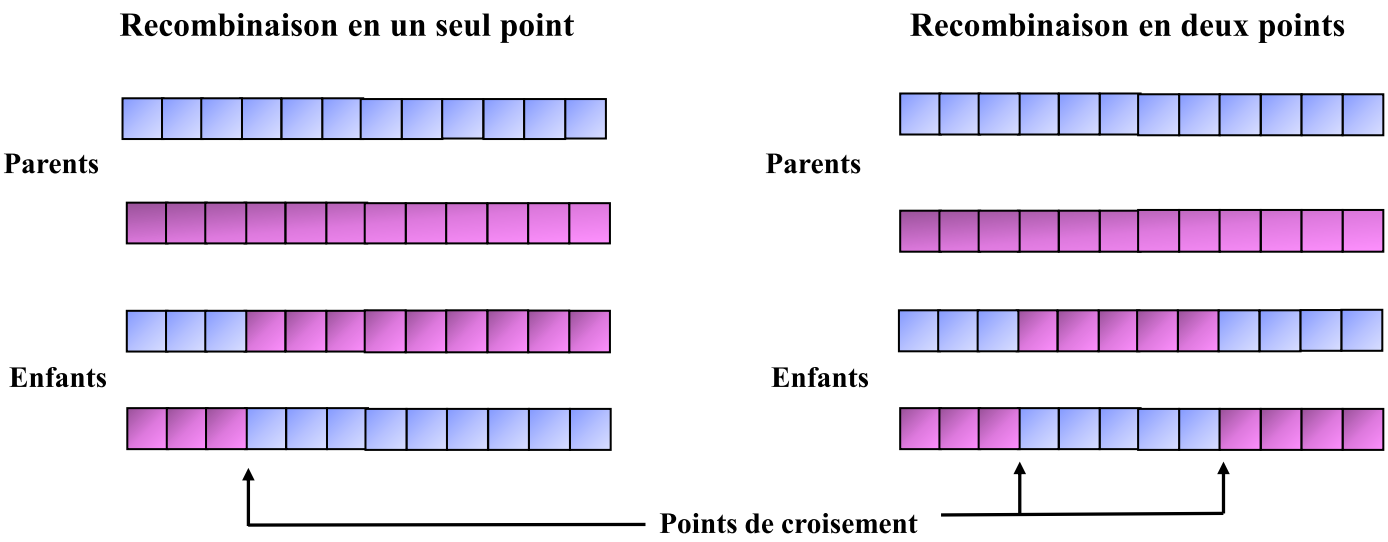


FIGURE I.34 – Recombinaison des chromosomes des parents en un point et en deux points

- recombinaison uniforme [144]
- recombinaison semi-uniforme [145]
- recombinaison de trois parents [146]
- recombinaison partielle [147]
- recombinaison par cycle [148]
- recombinaison par ordre [149]
- recombinaison basée sur la position [150]
- recombinaison heuristique [151]
- recombinaison masquée [152]
- recombinaison en plusieurs points [153]

La mutation. Cette dernière étape qui précède la création de la nouvelle génération permet de modifier un ou plusieurs gènes des enfants. Cette modification garantie la diversité de la population en appliquant des changements aléatoires. On évite alors d'être piégé dans un minimum local ou d'obtenir des solutions similaires. La fréquence de mutation doit être adaptée afin de ne pas risquer de converger vers des zones de recherche aléatoires.

Les techniques de mutation présentes dans la littérature sont :

- mutation uniforme [154]
- mutation non uniforme [155]
- mutation Gaussienne [156]
- mutation unique [157]
- mutation de probabilité variable [158]

De nombreuses recherches ont été menées pour explorer la robustesse de l'algorithme génétique et son aptitude à résoudre des problèmes liés à une multitude de domaine [159] [160] [161] [162] [163] [164] [165]. La bibliographie montre que cette méthode est largement utilisée en thermique [166] [167] [168] [169] [170]. L'algorithme génétique est capable de guider une population vers une solution optimale sans exiger la connaissance de beaucoup d'informations à propos du problème. Avec une sélection de paramètres convenables, cet algorithme est apte à traiter les problèmes avec des contraintes linéaires et non linéaires.

I.7.4.3 Les algorithmes hybrides

Le concept des algorithmes hybrides consiste à coupler un algorithme stochastique avec une méthode déterministe. Les valeurs identifiées par l'algorithme stochastique sont alors implémentées en tant que valeurs initiales dans la méthode déterministe. L'intérêt de cette combinaison est de profiter des aspects forts des deux stratégies d'identification afin d'aboutir à la solution optimale du problème le plus rapidement possible. Cette méthode de calcul convient particulièrement au problème qui est non-linéaire et qui possède un grand nombre d'inconnus à identifier [171] [172] [173] [174] [175]. L'algorithme méta-heuristique permet, en premier lieu, d'aboutir au domaine du minimum global et son aspect stochastique évite d'être piégé dans un minimum local. L'algorithme déterministe assure à la suite la convergence vers un minimum local du domaine.

I.7.5 Etat de l'art sur l'estimation des propriétés thermophysiques par méthodes inverses

L'identification des propriétés thermophysiques de matériaux polymères et composites est basée généralement sur l'utilisation de méthodes inverses. Une vaste majorité des méthodes inverses traditionnelles ont visé à estimer les propriétés inconnues d'un matériau dans son état final. La résolution des méthodes inverses en thermique est basée sur des mesures expérimentales, induites par une certaine excitation, comparées à un modèle analytique ou numérique. Dans ce contexte, la méthode flash couplée avec un modèle semi-analytique ou numérique a été largement utilisée afin d'identifier les propriétés thermophysiques de matériaux anisotropes [173] [176] [177]. De même, des mesures réalisées à l'aide des sondes à choc planes ont été utilisées avec le même objectif [178]. D'autre part, des modèles d'inversion numérique ont été développés afin d'identifier les composantes du tenseur de conductivité thermique d'un matériau anisotrope [179].

De nombreuses études se concentrent sur l'estimation de la dépendance thermique des propriétés thermophysiques. A ce propos, des inversions linéaires ont été élaborées afin de résoudre des problèmes thermiques en régime stationnaire [180] [181]. Jurkowski *et al.* [182] ont identifié les valeurs de la conductivité thermique en fonction de la température par la résolution d'un modèle unidirectionnel non-linéaire. Un dispositif expérimental permettant de mesurer l'évolution de la température au centre d'un thermoplastique, durant la phase de chauffe est développé, et un algorithme de Gauss modifié est adopté pour réaliser l'estimation. Récemment, Jiang *et al.* ont établi une méthode d'identification de la conductivité thermique en fonction de la température en régime transitoire [183]. Une discrétisation en éléments finis couplée avec la méthode de Lavenberg-Marquardt a été ainsi proposée pour caractériser les conductivités thermiques des modèles 2D et 3D. De plus, Zhou *et al.* [184]

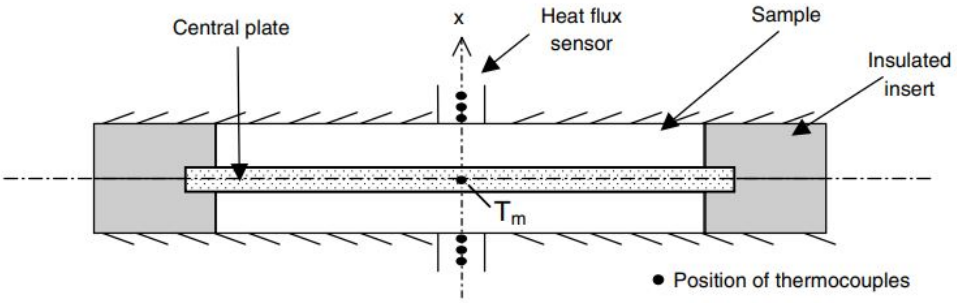
ont introduit deux méthodes pour caractériser la dépendance thermique de la conductivité thermique sans imposer préalablement un profil de variation. Il est judicieux de signaler que la caractérisation des propriétés thermophysiques, par la résolution de problèmes inverses, est réalisée sur une large variété de matériaux. En effet, l'évolution de la conductivité thermique de matériaux isolants sur une large gamme de température a été obtenue par résolution d'un problème de conduction thermique unidirectionnel [185]. Par ailleurs, la conductivité thermique et la chaleur spécifique des matériaux métalliques ont été estimées en fonction de la température [186].

Les matériaux à changement de phase sont également le sujet de plusieurs études qui ont pour but de caractériser les propriétés thermophysiques des différentes phases. Les transitions d'un état à l'autre, susceptibles d'avoir lieu durant l'utilisation de ces matériaux, ont été également prises en compte pour suivre l'évolution des propriétés. Ainsi, Courtois *et al.* [187] ont élaboré une méthode inverse dans le but d'identifier la conductivité thermique et la chaleur spécifique effective d'un matériau à changement de phase grâce à des mesures de flux thermique. La première étape de la méthode inverse consiste à identifier des valeurs constantes des propriétés thermophysiques à l'état solide et liquide. La température de fusion ainsi que l'enthalpie de fusion ont été estimées à la suite. Néanmoins, l'évolution des propriétés durant le changement à phase a été modélisée par une loi de mélange des phases solide et liquide. Les auteurs ont remarqué que des mesures de flux de chaleur supplémentaires sont requises pour des identifications plus exactes. D'ailleurs, Zhou *et al.* [188] ont testé différents schémas de discrétisation afin d'estimer les conductivités thermiques, dépendantes de la température, d'un matériau à changement de phase à l'état solide et liquide. La méthode de Monte Carlo a été adoptée et le schéma le plus adéquat pour la résolution de la méthode inverse est celui qui consiste à mesurer l'évolution de la température sur un seul point de la surface.

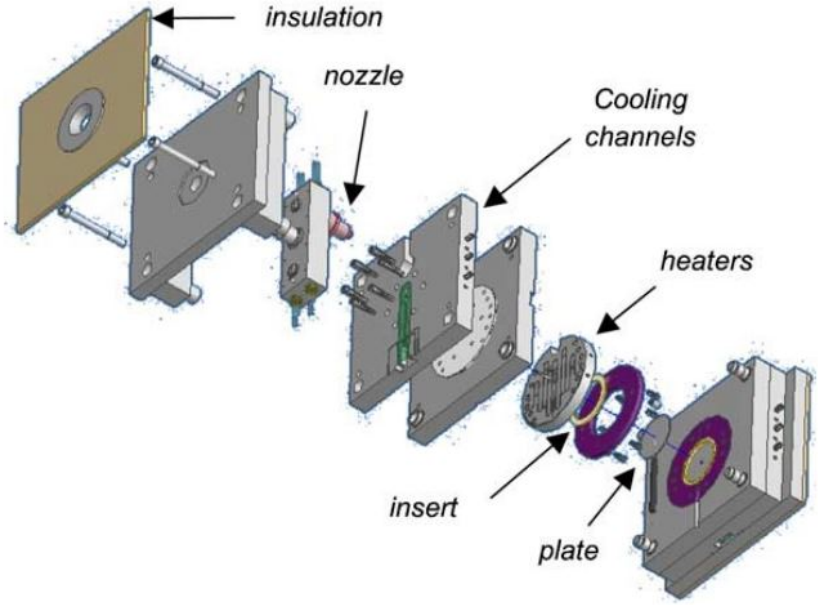
On s'intéresse à présenter dans la suite les méthodes inverses dédiées à caractériser les propriétés thermophysiques des polymères thermoplastiques. L'objectif principal de ces travaux de recherche est de simuler les conditions industrielles de mise en forme afin de retrouver les évolutions des propriétés qui peuvent avoir lieu dans des procédés réels. On trouve ainsi dans la littérature des protocoles expérimentaux réalisés pour relever le comportement thermique d'un polymère durant les différentes phases de production, spécialement durant le refroidissement de la matière. Le Goff *et al.* [17] ont conçu un moule instrumenté nommé conductivimètre et monté sur une presse à injecter (Figures I.35a et I.35b). Une plaque centrale équipée d'un thermocouple permet de capter l'évolution de la température en empêchant tout déplacement induit par les contraintes internes résultant de la cristallisation [189]. Des capteurs de flux sont montés de part et d'autre de la cavité moulante et le moule est chauffé par des résistances électriques uniformément distribuées afin de garantir une température uniforme avant l'injection du matériau. Cette fonctionnalité permet de débuter la cristallisation après l'injection sans cisaillement. Le refroidissement du polymère est réalisé par circulation d'air ou d'eau dans les circuits de refroidissement du moule.

Le problème thermique couplé avec la cristallisation est modélisé à l'aide d'un modèle unidirectionnel et est résolu par la méthode des différences finis. Les dépendances des propriétés thermophysiques à la température T et à la cristallinité relative α sont implémentées sous la forme de lois de mélange linéaires :

$$c_p(T,\alpha) = c_{p_{sc}} \times \alpha + c_{p_a} \times (1-\alpha) \tag{I.105}$$



(a)



(b)

FIGURE I.35 – (a) Cavité moulante du conductivimètre (b) Schéma complet du moule [17]

$$\rho(T,\alpha) = \rho_{sc} \times \alpha + \rho_a \times (1-\alpha) \tag{I.106}$$

$$\lambda(T,\alpha) = \lambda_{sc} \times \alpha + \lambda_a \times (1-\alpha) \tag{I.107}$$

Avec "sc" et "a" désignant respectivement la phase semi-cristalline et amorphe.
La cinétique de cristallisation est exprimée par la forme différentielle de Nakamura [39]. Afin de réaliser une première validation du modèle numérique, les auteurs ont considéré que la résistance thermique de contact entre le polymère et la surface métallique est de $5 \times 10^{-4}\ m^2.K/W$ [190] [191] [192]. En phase amorphe, la différence de température au centre du polymère entre les mesures expérimentales et les résultats numériques reste inférieure à 1 K. Cette différence ne dépasse pas 2,5 K en cours de cristallisation. Les auteurs ont conclut que le modèle numérique modélise de manière fiable la source de chaleur dégagée durant la cristallisation ainsi que l'évolution des propriétés thermophysiques avec la variation de la cristallinité relative. L'effet de l'incertitude de la résistance thermique de contact a été mis en question. Dans le but d'évaluer son influence sur les résultats numériques, les calculs sont

achevés avec une valeur minimale de la résistance de 10^{-5} $m^2.K/W$ et une valeur maximale de 10^{-3} $m^2.K/W$. Les évolutions de la température obtenue par les deux simulations sont comparées et la différence en cours de cristallisation est presque négligeable.

Le dispositif conductivimètre a été par la suite employé afin d'estimer la conductivité thermique d'un polymère en phase solide et liquide par résolution d'une méthode inverse [18]. Malgré l'aptitude du dispositif expérimental à capter le comportement thermique du polymère en cours de cristallisation et l'exactitude du modèle numérique [17], la conductivité thermique a été identifiée en phase liquide ($\alpha = 0$) et solide ($\alpha = 1$). La cristallisation n'a pas été prise en compte dans le modèle numérique unidirectionnel et une résistance thermique de contact variable entre le polymère et la plaque centrale a été considérée. Cette résistance est dépendante du retrait volumique de la matière en cours de solidification. Le principe de la méthode inverse est de réaliser une minimisation de l'écart entre le profil de température mesuré au centre du polymère et le profil calculé par résolution du modèle numérique. Un vecteur de conductivité thermique correspondant à des niveaux de température définis, est alors identifié. L'algorithme d'optimisation adopté est la méthode du gradient conjugué et une analyse de sensibilité a permis d'évaluer les corrélations entre les paramètres inconnus ainsi que les niveaux d'erreur dus au bruit de mesures. Les profils de température mesurés au centre du polymère ainsi qu'aux surfaces du moule durant son refroidissement sont présentés sur la Figure I.36. T_{c1} et $T_c{}'_1$ représentent les profils de température enregistrés par les thermocouples les plus proches de la surface de chacun des capteurs de flux situés de part et d'autre du moule. T_{pc} correspond au profil de température mesuré par le thermocouple situé dans la plaque centrale. La phase liquide ($\alpha = 0$) enregistrée au début du refroidissement et avant le début de la cristallisation a été implémentée dans la méthode inverse. Afin de découpler la cristallinité relative de la température, le polymère a été réchauffé après son refroidissement à une température inférieure à sa température de fusion et refroidi de nouveau. L'évolution de la température enregistrée, pour $\alpha = 1$, a ensuite été utilisée pour l'estimation de la conductivité thermique. Les valeurs de la conductivité thermique obtenues sont en bon accord avec les valeurs estimées par Le Bot [47] et les valeurs mesurées par plaque chaude gardée.

Le Goff *et al.* [193] ont repris le même dispositif expérimental ainsi que le même modèle numérique afin d'identifier la fonction décrivant la cinétique de cristallisation d'un polymère (Polypropylène HV252) et d'un matériau composite à matrice thermoplastique (Polyamide 66 renforcé avec 30% de fibres de verre). La méthode inverse vise à identifier un vecteur contenant les coefficients de Nakamura correspondants à des températures de cristallisation définies. L'évolution de la température au centre du polymère durant son refroidissement, y compris sa cristallisation, est implémentée dans le problème inverse. La cinétique de cristallisation du PP identifiée est en bon accord avec les paramètres retrouvés à l'aide de la DSC classique. Les coefficients de Nakamura obtenus par application de la méthode inverse sur les mesures, pour le matériau composite, sont similaires au modèle empirique [194]. Les auteurs ont conclut que cette méthode inverse est une alternative aux mesures enregistrées par DSC mais elle exige des vitesses de refroidissement plus rapide afin d'élargir la plage de température sur laquelle le polymère thermoplastique se cristallise. Cependant, on note que la conductivité thermique des thermoplastiques a été encore une fois décrite par une loi de mélange en fonction de la température T et de la cristallinité relative α.

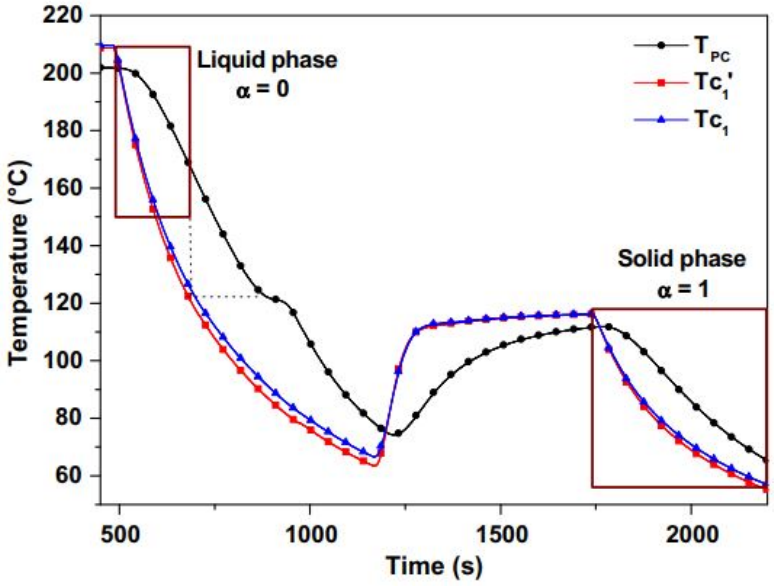


FIGURE I.36 – Profils de température enregistrés au centre et aux surfaces du polymère durant son refroidissement après injection [18]

Une approche similaire a été adoptée par Tardif *et al.* [19] par l'intermédiaire du dispositif PVT α conçu au sein du laboratoire LTEN. Cet appareil, présenté sur la Figure I.37, est composé d'une cavité cylindrique dans lequel le polymère est placé et soumis à une pression constante. Cet appareil est équipé d'un système de chauffage et de refroidissement et la variation du volume est enregistrée à l'aide d'un capteur LVDT (Linear Variable Differential Transformer) avec une précision de 1 μm. Ce système est également équipé de deux capteurs de flux, le premier est positionné dans le piston et le deuxième dans la cavité moulante.

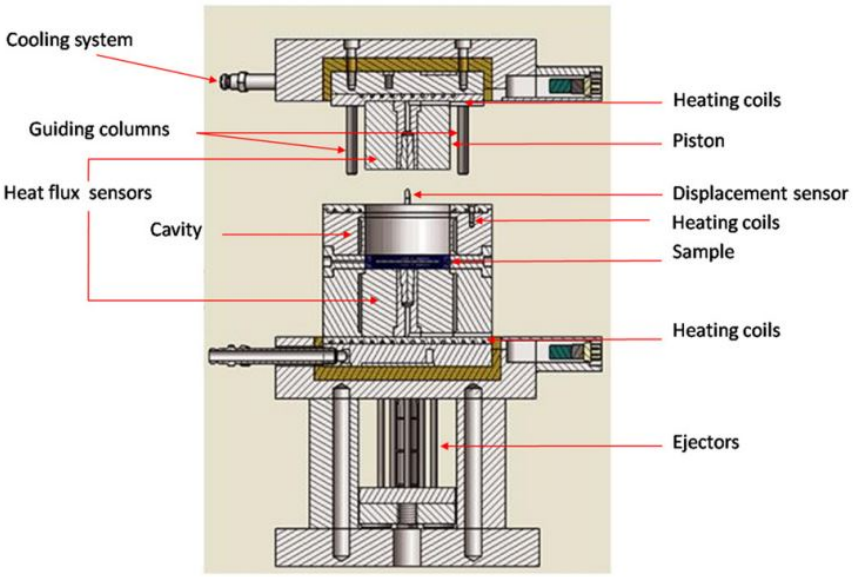
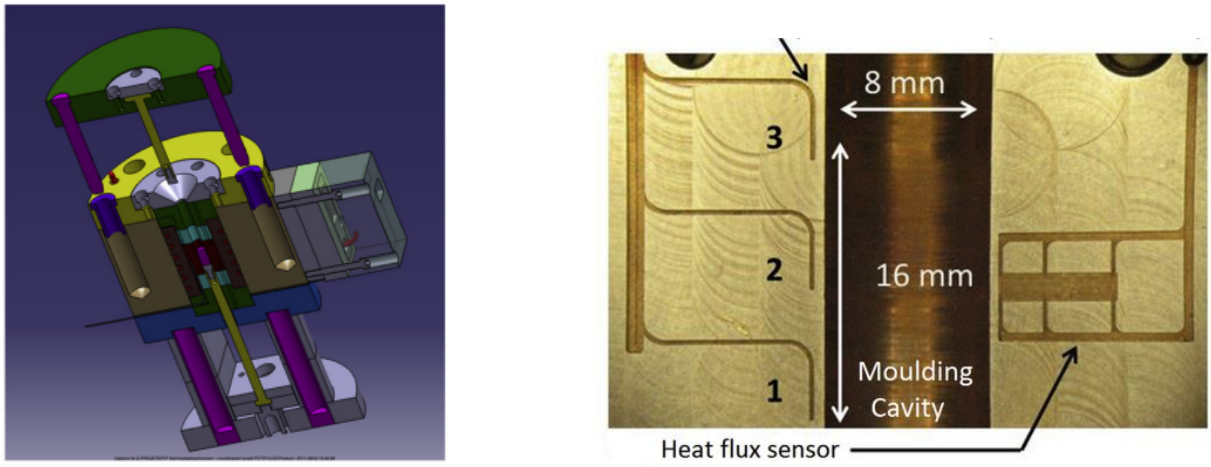


FIGURE I.37 – Dispositif PVT α [19]

Le polymère d'étude est un homopolymère polypropylène PP HV252. Le protocole expérimental consiste à chauffer le PP à une température de 210°C puis le maintenir à cette température durant quelques minutes afin d'effacer son histoire thermique. Le polymère est ensuite refroidi jusqu'à une température de 100 $°C$ sous une vitesse de refroidissement de 10 K/min. Cette température est maintenue pour une durée supérieure à 1000 s pour compléter la cristallisation. Le polymère est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante sous une vitesse constante. L'évolution de la température au centre du polymère est captée par un thermocouple de type K et de diamètre 80 μm inséré au centre de l'épaisseur.

Un modèle unidirectionnel a été développé pour modéliser le problème thermique couplé avec la cristallisation, en prenant en compte la variation du volume. Un premier calcul inverse a été effectué en minimisant l'écart entre la température enregistrée au centre et le profil numérique. Les valeurs de la conductivité thermique du polymère en phase amorphe et semi-cristalline ont été alors estimées par la méthode du gradient conjugué. Les résultats étaient en bon accord avec les valeurs obtenues par Le Bot [47], Le Goff [18] et la plaque chaude gardée. La conductivité thermique a été ainsi obtenue en dehors de la cristallisation en fonction de la température et pour des valeurs constantes de la cristallinité relative ($\alpha = 0$ en liquide et $\alpha = 1$ en solide). En outre, la cinétique de cristallisation du polypropylène a été identifiée à l'aide de la variation de l'épaisseur enregistrée durant la cristallisation. Dans ce cas, la méthode inverse est effectuée en minimisant l'écart entre la variation de l'épaisseur mesurée par le PVT α et la variation calculée par le modèle numérique. Selon l'étude de sensibilité, une forte corrélation existe entre les coefficients de Nakamura correspondants à différentes températures. Ainsi, seulement deux paramètres décrivant la cinétique de cristallisation ont été identifiés. Il s'agit des coefficients de Nakamura correspondants respectivement à des températures de 108°C et 128°C. Ces valeurs sont proches de celles trouvées par Kosher *et al.* [195], par des mesures DSC et Le Goff *et al.* [193].

Par ailleurs, le dispositif PVT-xT développé au laboratoire LTEN a été élaboré pour les thermoplastiques de haute performance. Le polymère peut être chauffé jusqu'à une température de 400°C, refroidi à une vitesse allant jusqu'à 200 K/min et soumis à une pression de 200 MPa. Les Figures I.38a et I.38b représentent respectivement le dispositif PVT-xT et sa cavité moulante.



(a) (b)

FIGURE I.38 – (a) Dispositif PVT-xT (b) Cavité moulante du PVT-xT [19]

Un capteur LVDT permet d'enregistrer l'expansion volumique du thermoplastique. La cavité est instrumentée par trois thermocouples placés sur des positions radiales connues. Le polypropylène est chauffé à une température de 250°C et ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante sous une vitesse constante. Le problème thermique est numériquement modélisé par un modèle 2D axisymétrique couplé avec la cristallisation et prenant en compte la variation du volume. Une méthode inverse basée sur la minimisation de l'écart entre la variation du volume mesurée et la variation volumique calculée est réalisée pour identifier la cinétique de cristallisation. Compte tenu de la corrélation existante entre les coefficients de Nakamura, là encore deux coefficients ont été identifiés et sont similaires a ceux trouvés par Fulchiron *et al*. [196] qui ont analysé l'influence de la pression sur la cinétique de cristallisation.

I.8 Conclusion du premier chapitre

La littérature comprend de nombreuses études effectuées dans le cadre des méthodes inverses, qui caractérisent les propriétés thermophysiques des différents types de matériaux. Dans la majorité des travaux conçus, on visait à retrouver les propriétés constantes d'un matériau dans un état final. Les propriétés thermophysiques des matériaux à changement de phase ont été estimées par plusieurs études. Cependant, l'évolution de la conductivité thermique lors de la transition d'un état à un autre est toujours implémentée sous la forme d'une loi de mélange. Ainsi, ces études sont contraintes par une forme évolutionnaire imposée qui traite la conductivité comme une propriété extensive, ce qui n'est pas le cas. Les propriétés des polymères thermoplastiques ont également fait l'objet de travaux qui cherchaient à modéliser les transformations ayant lieu durant les procédés de mise en forme. Des protocoles expérimentaux, aptes à s'approcher des conditions industrielles, sont ainsi élaborés pour enregistrer le comportement thermique du polymère. Ces mesures sont par la suite implémentées dans une méthode inverse pour estimer les paramètres inconnus. Une constatation est faite selon les travaux des recherche précédents : la conductivité thermique est identifiée en fonction de la température en phase amorphe et solide. La phase de cristallisation n'a pas été prise en compte dans les calculs inverses cherchant à identifier la conductivité thermique. Les mesures expérimentales ont été exploitées pour estimer la cinétique de cristallisation mais l'identification est limitée à un faible nombre de paramètres due aux corrélations existantes. Il est rappelé que la connaissance exacte des propriétés thermophysiques est cruciale pour la résolution des problèmes thermiques. On conclut alors que la caractérisation de la conductivité thermique, en fonction de deux champs couplés qui sont la température T et la cristallinité relative α, n'a pas encore était accomplie. L'importance de cette étude réside dans le fait qu'aucun profil évolutionnaire de la conductivité n'est imposé pour la résolution du problème inverse, dans le but de s'affranchir de la loi de mélange classique. Ainsi, l'objectif principal de ce travail de recherche est d'identifier pour la première fois l'évolution de la conductivité thermique durant la cristallisation d'un polymère thermoplastique sans avoir recours à une forme de variation prédéfinie.

Chapitre II

Développement expérimental et modèle numérique associé

Sommaire

II.1 Introduction **74**
II.2 Présentation du moule instrumenté **74**
II.3 Principe de la mesure **76**
II.3.1 Préparation de l'échantillon 76
II.3.2 La chaîne d'acquisition 77
II.3.3 Localisation des thermocouples 78
II.3.4 Sélection des conditions aux limites convenables 79
II.4 Répétabilité et reproductibilité des mesures **80**
II.4.1 Répétabilité des mesures 80
II.4.2 Reproductibilité des mesures 82
II.4.3 Maîtrise de la positions des thermocouples 84
II.5 Modèle numérique associé **85**
II.5.1 Problème thermique unidirectionnel 85
II.5.2 Reconstruction de la cinétique de cristallisation 86
II.5.3 Discrétisation par un schéma de Crank-Nicholson 86
II.5.4 Algorithme de résolution du problème 87
II.5.5 Sensibilité du modèle numérique au retrait de la matière 88
II.5.6 Sensibilité du modèle numérique aux pas d'espace et de temps . . 89
II.5.7 Validation du modèle numérique unidirectionnel 91
II.5.8 Intrusivité des thermocouples dans la matière 93
II.5.9 Comparaison du modèle numérique développé en conduction pure avec un modèle pseudo-analytique et Comsol Multiphysics© . . . 93
II.5.10 Comparaison du modèle numérique développé avec Comsol Multiphysics© en prenant en compte la cristallisation 96
II.6 Méthode d'estimation **97**
II.6.1 Linéarité du modèle direct et du problème inverse 98
II.6.2 Concept d'étude de sensibilité 98
II.7 Conclusion du second chapitre **104**

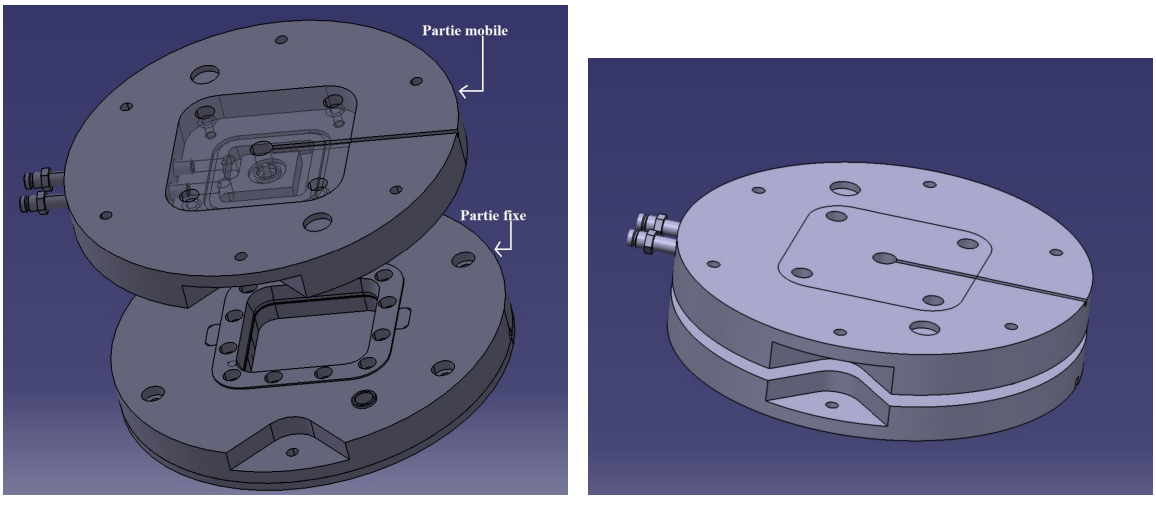
II.1 Introduction

La problématique principale consiste à estimer l'évolution des propriétés thermophysiques d'un polymère thermoplastique durant sa cristallisation. L'identification est réalisée par la résolution d'une méthode inverse qui s'appuie sur des mesures expérimentales et sur un modèle direct adéquat. Dans ce contexte, un dispositif expérimental apte à capter le comportement thermique de la matière, en cours de changement de phase, est requis. Ce chapitre est ainsi dédié à l'élaboration d'un protocole expérimental qui permet la transformation du polymère thermoplastique et une acquisition de mesures exploitables. En parallèle, un modèle numérique simulant le comportement thermique de la matière, selon les conditions expérimentales imposées, est développé. Le dispositif expérimental associé au modèle numérique constituent alors les deux éléments clés de la méthode inverse établie.

II.2 Présentation du moule instrumenté

La méthode d'identification est basée sur des mesures expérimentales reflétant le comportement thermique du polymère en cours de transformation. Un moule instrumenté permettant de relever des mesures nécessaires à l'application de la méthode inverse a été alors élaboré au sein du laboratoire LTEN. Ce dispositif est instrumenté de 3 micro-thermocouples permettant de suivre l'évolution de la température dans la matière ainsi qu'un capteur de flux situé à la surface de la matière.

Le moule est constitué de deux parties principales : une partie fixe comportant la cavité moulante et une partie mobile. La cavité moulante a une forme globalement carrée de 70 mm de côté dans laquelle nos 3 micro-thermocouples de type K et de diamètre 80 μm peuvent être tendus à différentes hauteurs. La partie mobile comporte un système de refroidissement réalisé par une circulation d'eau ou d'air au dessus de la cavité moulante. Les Figures II.1a et II.1b représentent la CAO des deux parties du moule.



(a) (b)

FIGURE II.1 – (a) Moule instrumenté vue 1 - moule ouvert (b) Moule instrumenté vue 2 - moule fermé

L'ensemble permet le moulage d'une pièce de 5 à 6 mm d'épaisseur sous pression constante. Le moule est disposé entre les deux plateaux d'une presse pneumatique qui assure la mise en pression et qui est elle même équipée d'un système de chauffage et de refroidissement rapides. Afin de s'approcher des conditions industrielles, le système de chauffe et l'instrumentation ont été conçus pour atteindre une température de 400°C. Le refroidissement est assuré par une circulation d'eau à 15°C ou d'air à l'intérieur des plateaux de la presse. Le moule monté sur la presse est présenté sur la Figure II.2.

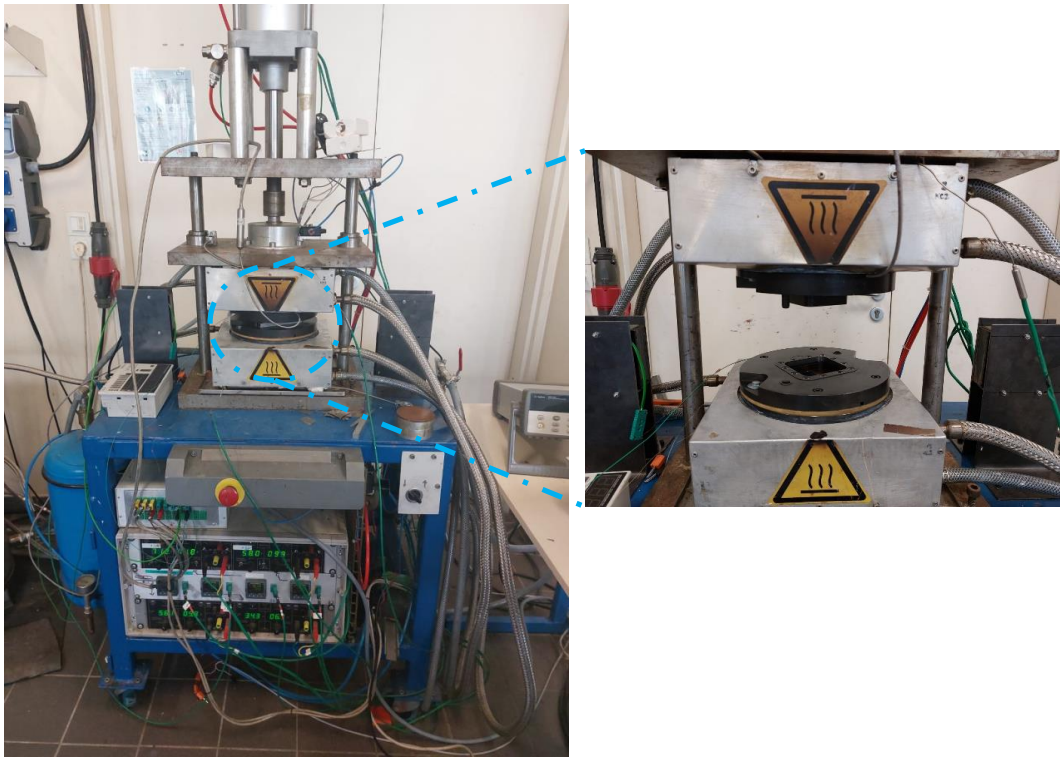


FIGURE II.2 – Moule monté sur la presse pneumatique équipée de plateaux chauffant - refroidissant

Afin d'estimer les conditions aux limites imposées à la matière, la partie mobile du moule est équipée d'un capteur de flux composé de deux demi-cylindres d'axe normal à la cavité moulante. Un des demi-cylindres constitue la cellule de mesure et est composée de trois micro-thermocouples de type K et de diamètre 25 μm. Ces trois thermocouples sont implantés respectivement à 0,321, 1,790 et 4,318 mm de la surface. Le moule et le capteur sont constitués du même acier 40 CM D8 pour rendre les mesures thermiquement non intrusives. Les mesures de températures réalisées aux positions connues des thermocouples permettent d'estimer, à partir d'un algorithme inverse, la température de surface et la densité du flux qui traverse celle-ci [197]. D'autre part, une plaque de cuivre instrumentée d'un thermocouple sur sa surface a été placée au fond de la cavité du moule. Cette plaque ayant la même section que la cavité contribue à l'estimation des échanges thermiques ayant lieu au niveau de la face inférieure. Connaissant sa masse m et sa chaleur spécifique c_p, la variation de température

mesurée ΔT permet de calculer le flux de chaleur ($\phi = m \times c_p \times \Delta T$), ainsi nous l'utilisons comme capteur de flux à inertie. La Figure II.3 illustre le moule équipé des trois thermocouples tendus et de la plaque de cuivre.

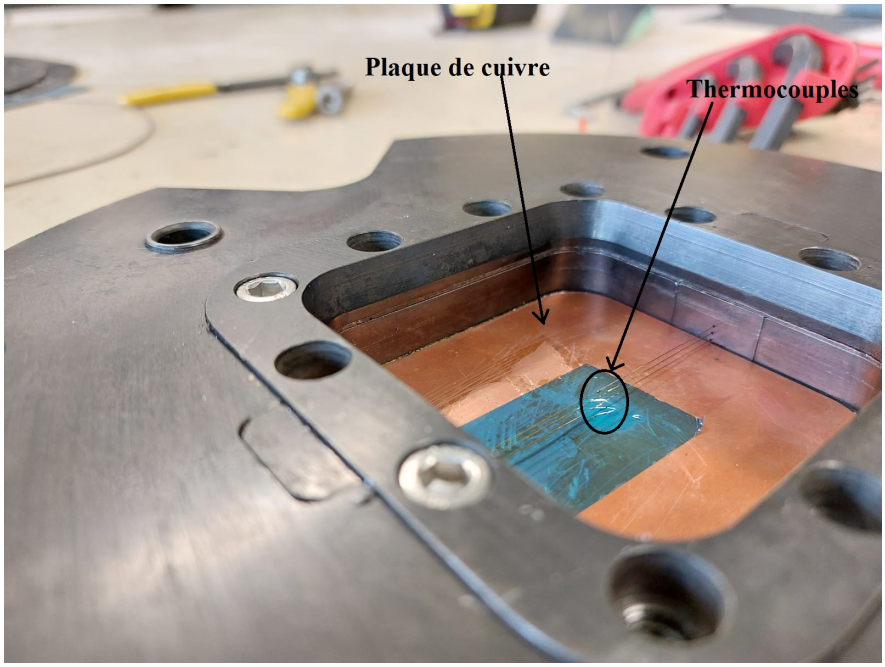


FIGURE II.3 – Moule équipé des 3 thermocouples tendus et de la plaque de cuivre instrumentée

II.3 Principe de la mesure

II.3.1 Préparation de l'échantillon

Les premières mesures sont réalisées sur un polypropylène dont les propriétés thermophysiques (en phase solide et liquide) et la cinétique de cristallisation sont préalablement caractérisées. Après avoir positionné la plaque de cuivre dans la cavité et tendu les thermocouples, 25 g de granulés de polypropylène sont placés dans la cavité moulante. La première fusion des granulés est réalisée sous pression atmosphérique. Pour cela, la partie mobile du moule est maintenue au dessus de la partie fixe, le verrin pneumatique l'empêchant d'entrer en contact avec la matière. Le PP est fondu à une température de 200°C et la Figure II.4 montre l'aspect de la matière fondue dans le moule. L'enregistrement des mesures est alors démarré. On impose une pression de 1,2 MPa afin que la partie supérieure reste en contact avec la matière durant les cycles de chauffage et de refroidissement qui vont suivre.

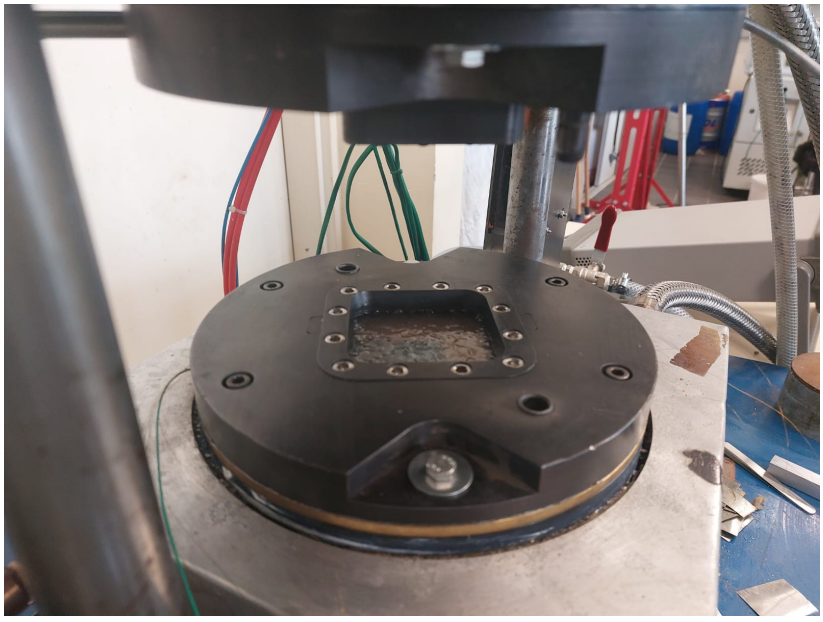
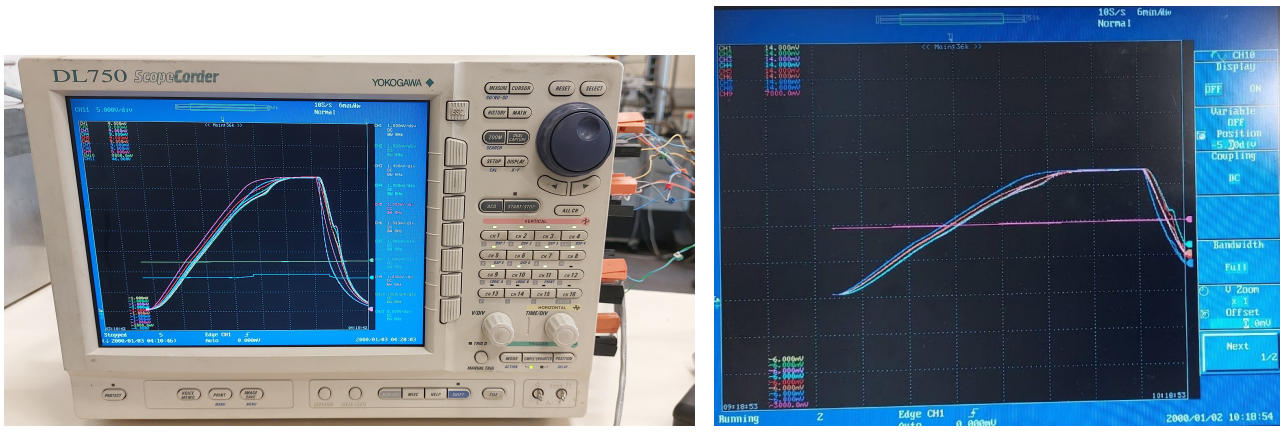


FIGURE II.4 – Photographie de la matière fondue dans le moule

II.3.2 La chaîne d'acquisition

Les thermocouples tendus dans la matière et ceux constituants le capteur de flux sont connectés à une boîte froide équipée d'une sonde de platine (PT100) qui mesure la température de référence. Les réponses des capteurs sont enregistrées par un système d'acquisition multicanal DL750 de Yokogawa (Figure II.5a et II.5b). Ce système permet d'acquérir simultanément les températures mesurées par les thermocouples.



(a) (b)

FIGURE II.5 – (a) Système d'acquisition DL 750 de chez Yokogawa (b) Exemple d'enregistrement de températures

On présente sur la Figure II.6 l'exemple d'une mesure enregistrée en refroidissant la matière de température initiale de 190°C en faisant circuler de l'eau à 15°C dans la partie mobile du moule et dans les plateaux de la presse. Le flux de chaleur dégagé durant la cristallisation est observé sur une gamme de température comprise entre 110°C et 132°C. Il est noté que la

cinétique de cette transformation dépend fortement de la vitesse de refroidissement imposée. Cette vitesse varie en fonction du fluide (eau ou air) qui circule dans le moule et dans les plateaux et de son débit. Afin d'élargir l'intervalle des vitesses de refroidissement appliquées, une série de mesures successives sont réalisées sur une même pièce de PP instrumentée. Chaque cycle consiste à chauffer la pièce moulée à une température de 190°C et à la maintenir à cette température durant quelques minutes dans le but d'effacer son histoire thermique. Le polymère thermoplastique est ensuite refroidi en sélectionnant une combinaison de cycles de refroidissement dans le moule et dans les plateaux.

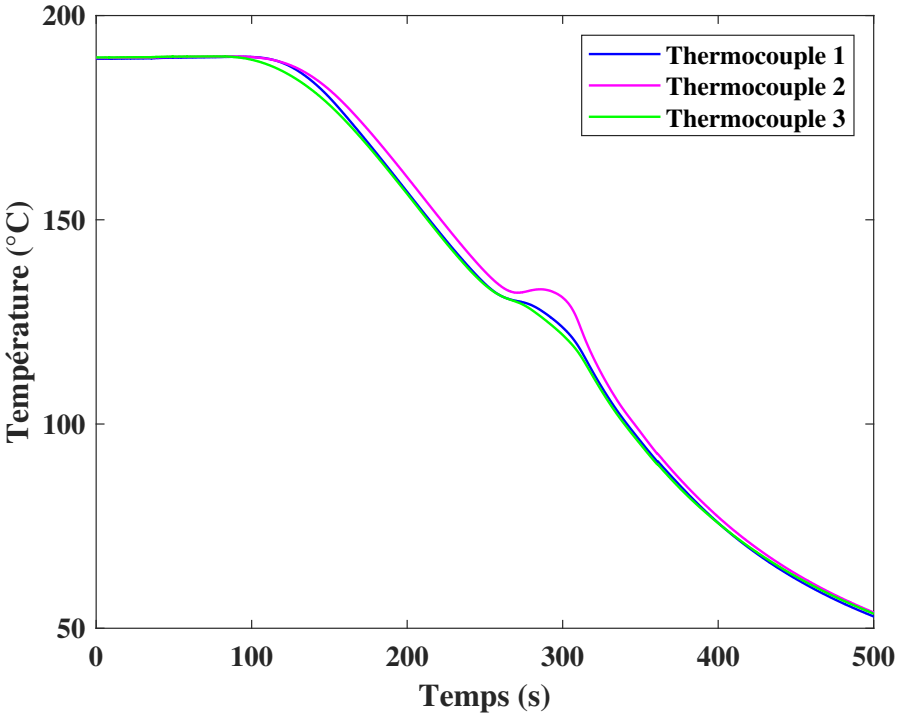
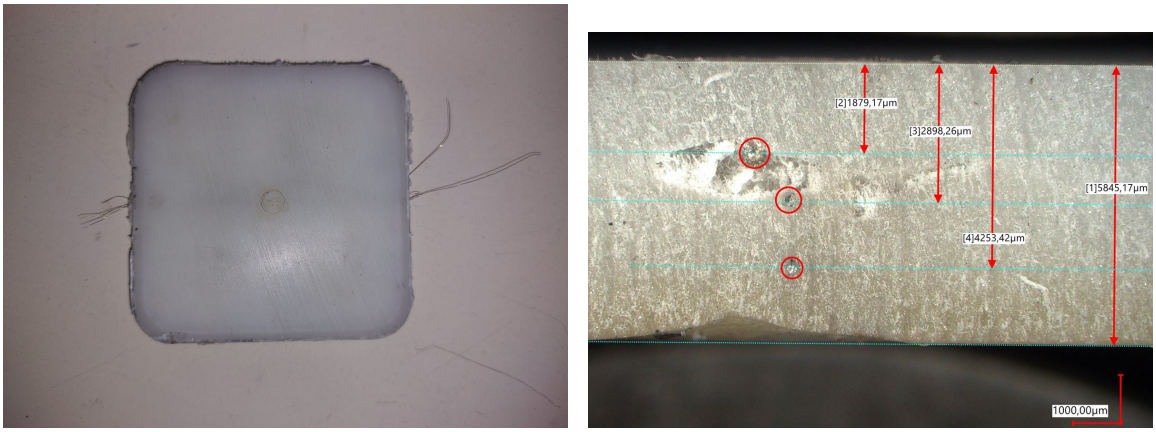


FIGURE II.6 – Exemple d'évolutions des températures enregistrées par les trois thermocouples dans la matière durant un refroidissement par circulation d'eau dans le moule et dans les plateaux de la presse

II.3.3 Localisation des thermocouples

Il est nécessaire de déterminer les positions des thermocouples dans la matière pour la résolution du problème inverse. Après la réalisation des cycles de température sur la presse, la pièce moulée est retirée du moule et découpée par jet d'eau dans la direction normale aux thermocouples (Figure II.7a). Les positions des thermocouples sont alors localisées par microscopie optique (Keyence VHX-700F) comme montré sur la Figure II.7b. On remarque que les trois thermocouples ne sont ni alignés ni équidistants du fait de leur déplacement durant la fusion et la solidification de la matière. Cette constatation a attiré notre attention sur la variation des positions des thermocouples malgré le fait qu'ils soient tendus dans la cavité moulante. Une solution à ce problème est proposée dans la Section II.4.3 suivante.



(a) (b)

FIGURE II.7 – (a) Pièce moulée dans le moule instrumenté (b) Position des thermocouples dans la section de la pièce

II.3.4 Sélection des conditions aux limites convenables

Comme présenté dans la Section II.2, le moule est équipé de deux capteurs de flux situés de part et d'autre de la pièce. D'après les premières mesures réalisées, les flux de chaleur enregistrés ne sont pas suffisamment perceptibles contrairement aux mesures de flux effectuées durant les procédés d'injection [17] [198]. Cette observation s'est notamment manifestée par le fait que les variations de température des trois thermocouples, du capteur de flux supérieur, sont identiques, voir Figure II.8.

Concernant les mesures de température de la plaque de cuivre, l'évolution du flux de chaleur calculé est extrêmement faible et inappropriée pour être implémentée comme une condition limite de type Neumann. D'autre part, la résistance thermique de contact entre la matière et la plaque ne peut pas être négligée [198] [199]. Une condition limite de type Fourier nécessite donc la connaissance exacte de la résistance thermique de contact (RTC). Or, l'estimation de la RTC n'est pas possible dans ce cas étant donné qu'on ne dispose pas d'un moyen de mesure du flux thermique. En effet, les trois thermocouples tendus dans la matière ne sont pas adéquats pour le calcul du flux pour deux raisons principales : les positions des thermocouples par rapport au moule ne sont pas fixes et les propriétés thermophysiques du polymère thermoplastique, en cours de transformation, sont considérées comme inconnues. Nous avons donc choisi de considérer les variations de température enregistrées par les thermocouples, du haut et du bas, dans la matière comme conditions aux limites de type Dirichlet. Étant donné que les thermocouples sont complètement noyés dans la matière, la résistance thermique de contact entre les thermocouples et le polymère est de l'ordre de $10^{-4}\ m^2.K/W$ [200]. Cette résistance est équivalente à un coefficient d'échange de quelque milliers de $W/(m^2.K)$. Le nombre de Biot ($Bi = \frac{hL}{\lambda}$) de la pièce de PP ayant une demi-épaisseur de $L = 2,5\ mm$ et une conductivité thermique autour de 0,2 $W/(m.K)$ [201] reste supérieur à quelques dizaines. La condition de température imposée est donc applicable dans ce cas. Le volume d'étude est alors restreint au volume de la matière comprise entre les deux thermocouples inférieur et supérieur. La Figure II.9 représente la configuration primaire du problème thermique. Le polymère à l'état fondu est refroidi selon les cycles de refroidissement appliqués dans le moule et les plateaux de la presse. Les trois thermocouples, tendus dans la matière, enregistrent

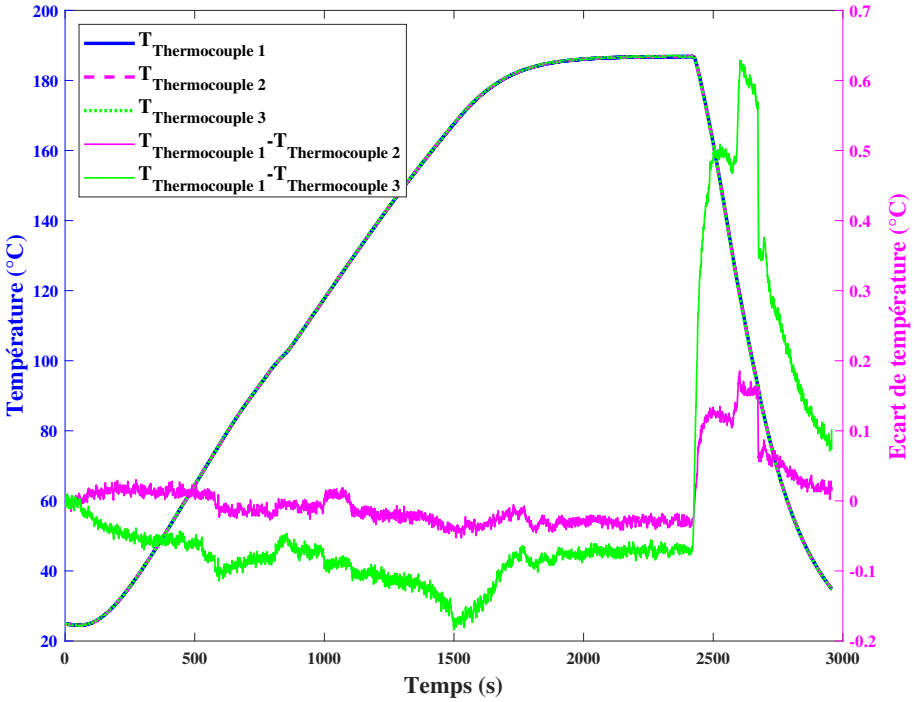


FIGURE II.8 – Évolution des températures enregistrées pas les trois thermocouples du capteur de flux

les évolutions de températures correspondant à leur emplacement. La configuration adoptée finalement, consiste à imposer comme conditions aux limites les variations de température $T_1(t)$ et $T_3(t)$ enregistrées par le premier et le troisième thermocouple respectivement. Il est évident alors que l'épaisseur de l'élément étudié a été réduite.

II.4 Répétabilité et reproductibilité des mesures

Afin d'évaluer la précision du dispositif constitué du système de mesure et du banc expérimental, on va tester la répétabilité et la reproductibilité des expériences. Cette étude permet de mettre en valeur la fiabilité et la fidélité des enregistrements qui traduisent le comportement thermique du matériel durant son changement de phase.

II.4.1 Répétabilité des mesures

La répétabilité est évaluée en appliquant successivement la même méthode de mesure sur la même pièce avec les mêmes instruments de mesure sans changer les conditions expérimentales. La répétabilité des mesures a été testée sur la même pièce par circulation d'eau dans la partie mobile du moule et dans les deux plateaux de la presse.

Les Figures II.10a, II.10b et II.10c présentent les mesures obtenues durant les trois refroidissements par eau enregistrées par les trois thermocouples. On observe une différence maximale de température de 6°C qui ne représente pas plus que 4% de différence compte tenu du saut de température d'environ 160°C. Cet écart de température peut provenir du déplacement

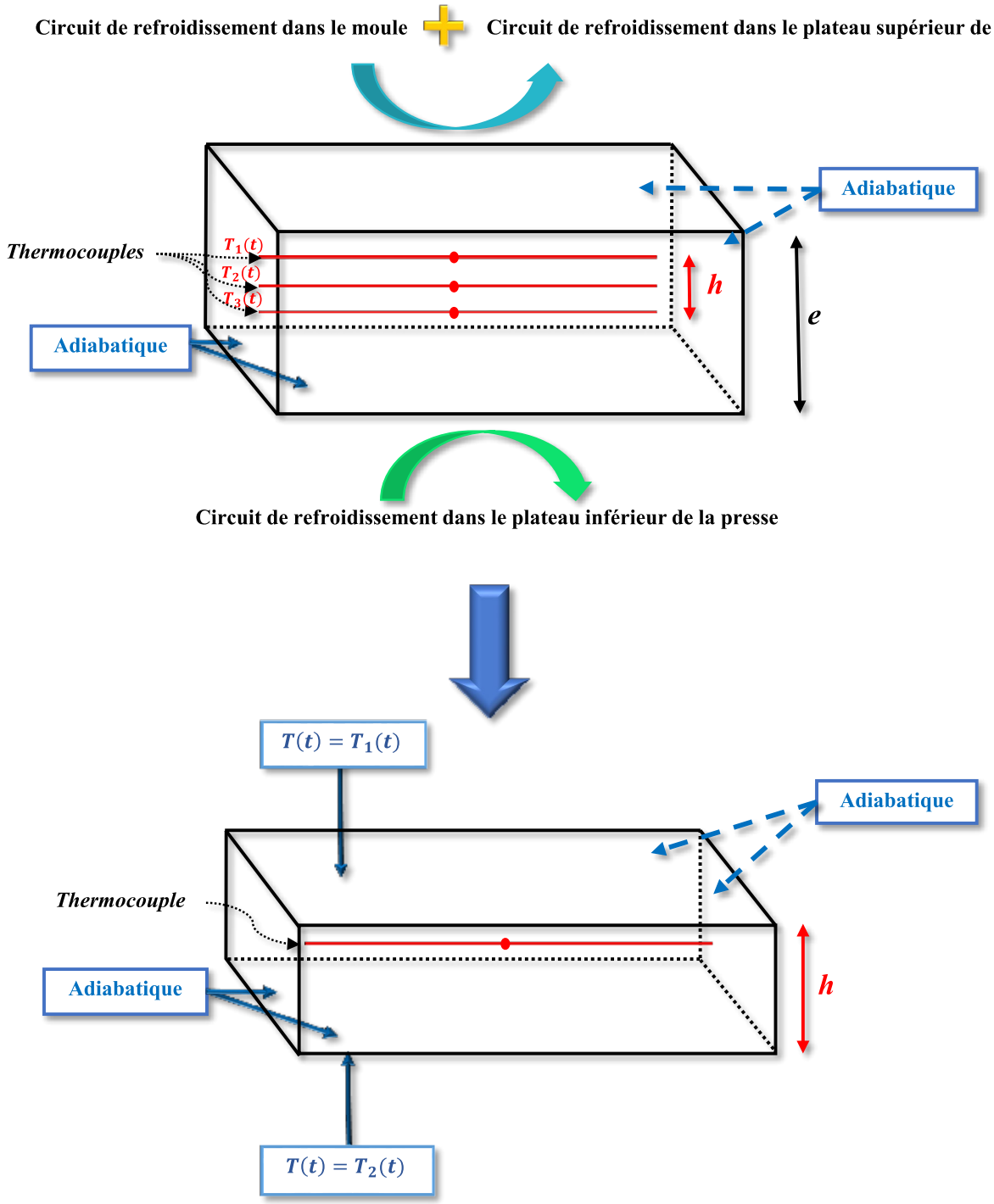
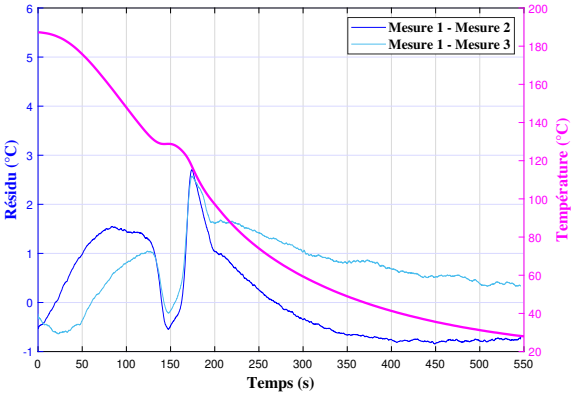
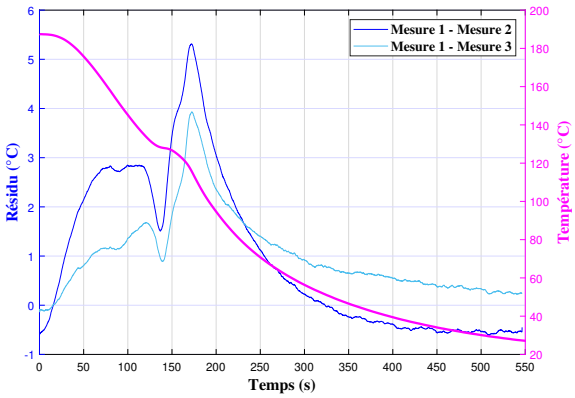


FIGURE II.9 – Configuration du problème thermique ainsi que les conditions aux limites et les points de mesure

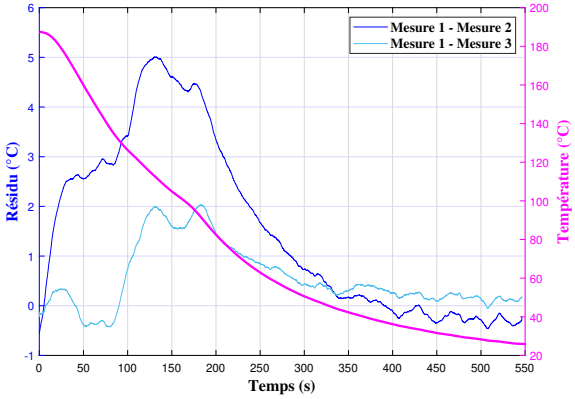
des thermocouples dans la matière et de la difficulté de manipulation du débit d'eau par les ouvertures manuelles des vannes. En effet, il n'est pas garanti que les débits d'eau de deux mesures consécutives soient identiques.



(a)



(b)



(c)

FIGURE II.10 – Comparaison des variations de température enregistrées durant 3 mesures consécutives pour un refroidissement par eau dans le moule : (a) Thermocouple 1 (b) Thermocouple 2 (c) Thermocouple 3

II.4.2 Reproductibilité des mesures

La reproductibilité des mesures est évaluée par comparaison des mesures obtenues en réalisant les mêmes protocoles expérimentaux mais sur différentes pièces de polypropylène fondu puis moulé. Les températures enregistrées par les thermocouples, dans les deux pièces élaborées, ont été comparées pour les cas du refroidissement par circulation d'eau dans la partie mobile du moule et les deux plateaux de la presse.

Les profils de température mesurés par les trois thermocouples tendus dans deux pièces différentes sont représentés sur la Figure II.11. On trouve que leurs allures sont similaires mais la différence de température entre les deux pièces n'est pas négligeable et peut atteindre 20°C en cours de cristallisation. Les positions des thermocouples ainsi que les épaisseurs des deux pièces sont alors comparées afin d'interpréter l'origine de cette déviation (Tableau II.1). Il est cependant remarqué que les différences des positions respectives ne dépassent pas 0,3 mm. D'après un simple calcul numérique, cette faible différence de position ne génère pas un écart de température supérieur à 1,4°C. Il en résulte que les mesures de température à partir du moule instrumenté ne sont pas reproductibles dues aux déplacement excessif des thermocouples dans la matière durant les cycles de chauffage et de refroidissement. On devra

donc envisager un moyen pour empêcher le mouvement des thermocouples qui est susceptible d'erroner la réponse thermique du polymère thermoplastique durant sa cristallisation. (Section II.4.3).

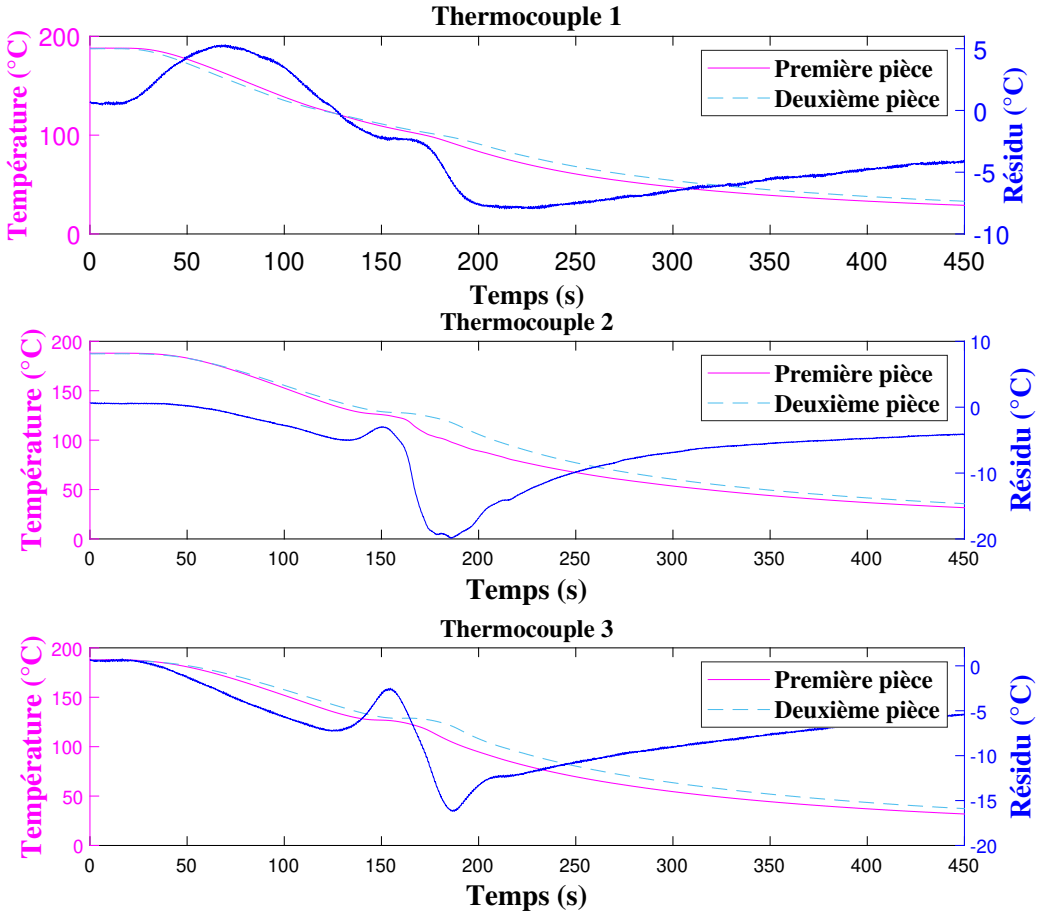


FIGURE II.11 – Évolutions de température enregistrées par les trois thermocouple dans les deux pièces pour un refroidissement par circulation d'eau

TABLEAU II.1 – Positions des trois thermocouples dans les deux pièces moulées dans le moule instrumenté et leurs épaisseurs

	Pièce 1 (mm)	**Pièce 2** (mm)
Thermocouple 1	$2,123 \pm 0,0069$	$1,879 \pm 0,0037$
Thermocouple 2	$3,174 \pm 0,0086$	$2,898 \pm 0,0032$
Thermocouple 3	$4,519 \pm 0,0031$	$4,253 \pm 0,0073$
Épaisseur	$5,780 \pm 0,0073$	$5,840 \pm 0,0044$

II.4.3 Maîtrise de la positions des thermocouples

Comme présenté dans les Sections II.3.4 et II.4, le souci du déplacement des thermocouples dans la matière doit être réglé afin d'obtenir des mesures fiables et exactes. Le maintien de la position relative de chacun des thermocouples est assuré par une plaque en PEEK (poly-éther-éther-cétone) comme montré sur la Figure II.12. Chaque thermocouple est fabriqué par le soudage d'un fil d'Alumel avec un fil de Chromel. Chacun de ces deux fils est enfilé dans deux trous, de la plaque, situés à la même hauteur. Les deux extrémités des fils sont alors soudées ensemble dans la cavité (Figure II.13). Cette conception permet alors de limiter le déplacement aléatoire des thermocouples dans la matière, surtout dans le sens transversal de la pièce. En revanche, le retrait et la dilatation de la matière sont inévitables durant sa fusion, sa solidification et les cyclages thermiques. Il en résulte une variation volumique qui entraîne une translation des thermocouples et de la plaque de PEEK dans la direction de l'épaisseur. Ce déplacement peut être par contre estimé avec précision étant donné que la variation du volume spécifique de la matière a été préalablement caractérisée. Il s'avère que le PEEK n'est pas intrusif par rapport au transfert thermique. Effectivement, sa transformation ne risque pas d'avoir lieu puisque sa température de fusion est autour de 360°C [202]. De plus, sa conductivité thermique est comprise entre 0,22 et 0,26 $W/(m.K)$ [203] [204] et est très proche de celle du PP solide [201].

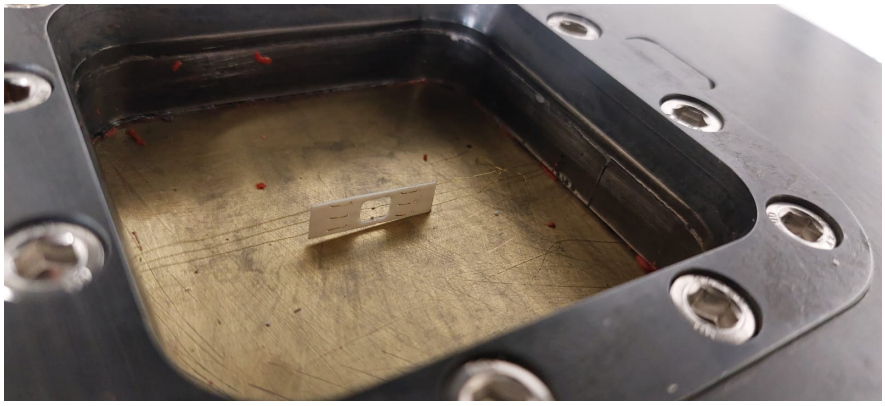


FIGURE II.12 – Thermocouples tendus dans la cavité moulante et maintenus par la plaque de PEEK

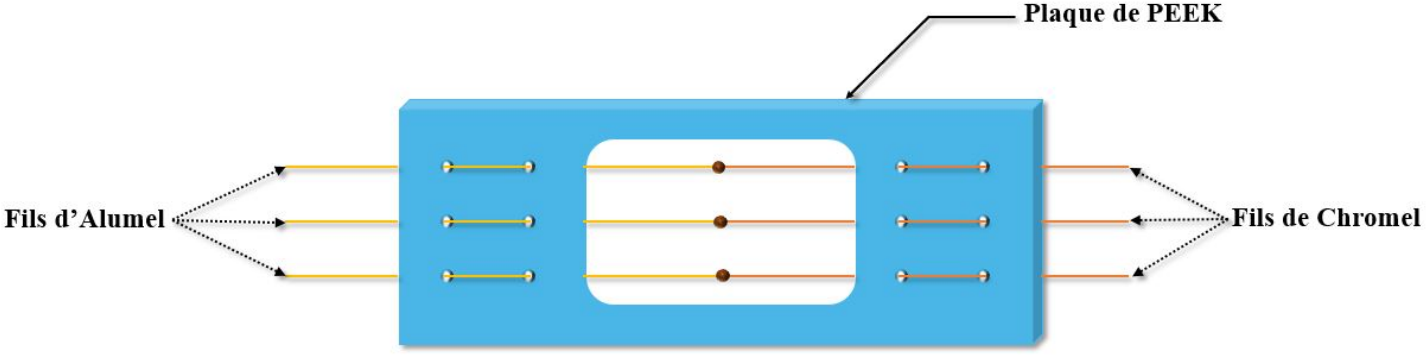


FIGURE II.13 – Schéma de la plaque de PEEK pour le maintien de la position des thermocouples

II.5 Modèle numérique associé

II.5.1 Problème thermique unidirectionnel

Un modèle numérique a été développé pour simuler le problème thermique direct nécessaire plus tard pour l'identification des paramètres par la méthode inverse. Le modèle numérique correspond principalement aux refroidissements d'une pièce moulée à l'aide du moule instrumenté présenté (Section II.2).

L'équation de chaleur est 1-D puisque le moule est conçu de façon à ce que les flux de chaleur soient unidirectionnels selon l'épaisseur de la pièce (Section II.5.7). Cette équation prend en compte la source de chaleur dégagée durant la cristallisation du polymère thermoplastique. Le problème thermique, présenté sur la Figure II.14, est décrit par l'Équation de la chaleur II.1 couplée avec celle décrivant la source de chaleur II.2.

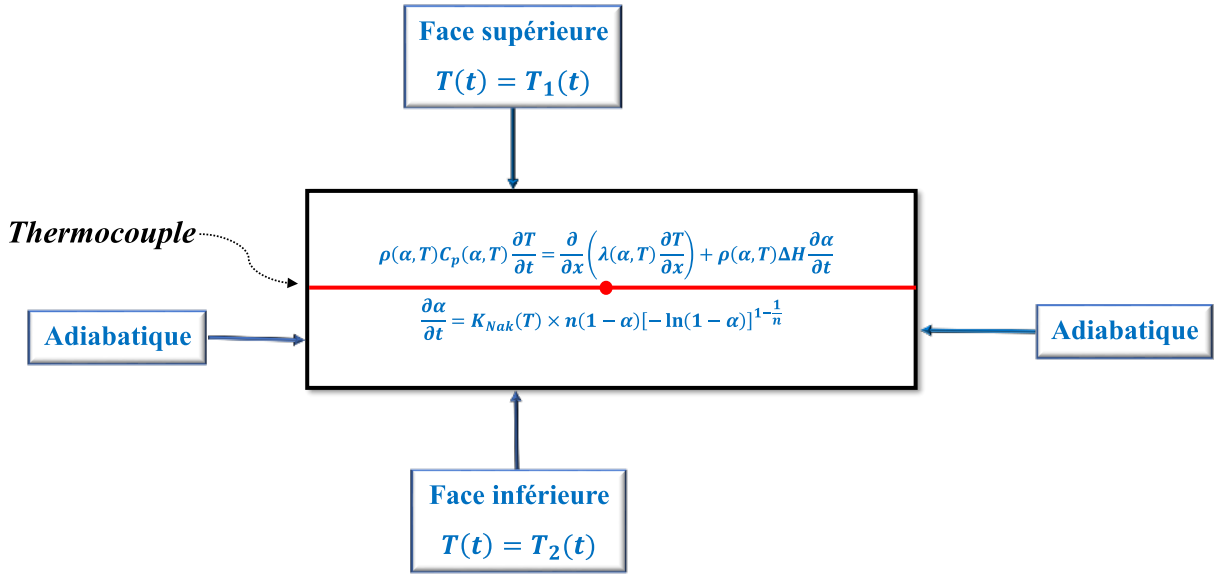


FIGURE II.14 – Configuration du problème thermique unidirectionnel ainsi que les conditions aux limites et le point de mesure

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

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

Avec ΔH l'enthalpie de cristallisation, $K_{Nak}(T)$ le coefficient de Nakamura en fonction de la température et n l'exposant d'Avrami. Étant donné que les variations de température sur les faces inférieure et supérieure de la pièce sont mesurées à l'aide des thermocouples tendus dans la matière (Section II.3.4), elles sont implémentées dans le modèle sous la forme de conditions aux limites de type Dirichlet :

$$T(0,t) = T_{Haut}(t) \quad \forall t > 0 \tag{II.3}$$

$$T(L,t) = T_{Bas}(t) \quad \forall t > 0 \tag{II.4}$$

Dans un premier temps, les propriétés thermophysiques λ, ρ et c_p dépendantes de la température T et de la cristallinité relative α sont implémentées dans le modèle numérique avec une loi de mélange classique.

II.5.2 Reconstruction de la cinétique de cristallisation

La forme différentielle de Nakamura [39] [40] a été simplifiée en une équation plus pratique à implémenter et à résoudre numériquement. Levy [205] a démontré la fiabilité et la précision d'écrire la cinétique de cristallisation sous la forme suivante :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = K_{Nak}(T).G(\alpha) \tag{II.5}$$

Avec $G(\alpha)$ une fonction calculée sur l'intervalle [0 , 1] et $K_{Nak}(T)$ est la fonction de Nakamura décrivant la cinétique de cristallisation du polymère.

II.5.3 Discrétisation par un schéma de Crank-Nicholson

La méthode de Crank-Nicholson, appliquée en analyse numérique, est une méthode de différences finies semi-implicite dans le temps et numériquement stable. Dans le cas des équations de diffusion, cette méthode est inconditionnellement stable [206]. Cependant, la solution établie risque d'être bruitée dans le cas où le nombre de Fourier numérique ($Fo = \frac{a.\Delta t}{\Delta x^2}$) est supérieur à 0,5 [207]. La discrétisation des Équations II.1 et II.2 dans le temps et dans l'espace donne les équations qui doivent être numériquement résolues :

$$\begin{aligned}
&T_{i+1}^{j+1} \times \left[-\frac{\Delta t}{16\Delta x^2} \times (\lambda_{i+1}^{j+1} - \lambda_{i-1}^{j+1} + \lambda_{i+1}^{j} - \lambda_{i-1}^{j}) - \frac{\Delta t}{4\Delta x^2} \times (\lambda_i^{j+1} + \lambda_i^j) \right] \\
&+ T_i^{j+1} \times \left[\frac{1}{4} \times (\rho_i^{j+1} + \rho_i^j) \times (c_{p_i}^{j+1} + c_{p_i}^j) + \frac{\Delta t}{2\Delta x^2} \times (\lambda_i^{j+1} + \lambda_i^j) \right] \\
&T_{i-1}^{j+1} \times \left[\frac{\Delta t}{16\Delta x^2} \times (\lambda_{i+1}^{j+1} - \lambda_{i-1}^{j+1} + \lambda_{i+1}^{j} - \lambda_{i-1}^{j}) + \frac{\Delta t}{4\Delta x^2} \times (\lambda_i^{j+1} + \lambda_i^j) \right] \\
&= T_{i+1}^{j} \times \left[\frac{\Delta t}{16\Delta x^2} \times (\lambda_{i+1}^{j+1} - \lambda_{i-1}^{j+1} + \lambda_{i+1}^{j} - \lambda_{i-1}^{j}) + \frac{\Delta t}{4\Delta x^2} \times (\lambda_i^{j+1} + \lambda_i^j) \right] \\
&+ T_i^{j} \times \left[\frac{1}{4} \times (\rho_i^{j+1} + \rho_i^j) \times (c_{p_i}^{j+1} + c_{p_i}^j) - \frac{\Delta t}{2\Delta x^2} \times (\lambda_i^{j+1} + \lambda_i^j) \right] \\
&- T_{i-1}^{j} \times \left[-\frac{\Delta t}{16\Delta x^2} \times (\lambda_{i+1}^{j+1} - \lambda_{i-1}^{j+1} + \lambda_{i+1}^{j} - \lambda_{i-1}^{j}) + \frac{\Delta t}{4\Delta x^2} \times (\lambda_i^{j+1} + \lambda_i^j) \right] \\
&+ \frac{\Delta H}{2} \times (\rho_i^{j+1} + \rho_i^j) \times (\alpha_i^{j+1} + \alpha_i^j)
\end{aligned} \tag{II.6}$$

$$\alpha_i^{j+1} = \alpha_i^j + \Delta t \times K_{Nak}(\frac{T_i^{j+1} + T_i^j}{2}) \times G(\frac{\alpha_i^{j+1} + \alpha_i^j}{2}) \quad \text{(II.7)}$$

Les discrétisations de l'équation de la chaleur et de la cinétique de cristallisation sont cohérentes. Les valeurs qui sont calculées par le modèle sont toujours au point i et au temps $j + \frac{1}{2}$.

II.5.4 Algorithme de résolution du problème

Afin de réaliser un couplage correct entre les deux équations, un schéma de résolution itératif est adopté. Le principe de l'algorithme de résolution est présenté sur la Figure II.15. Il est noté que l'outil utilisé pour la réalisation de ce modèle est MATLAB®.

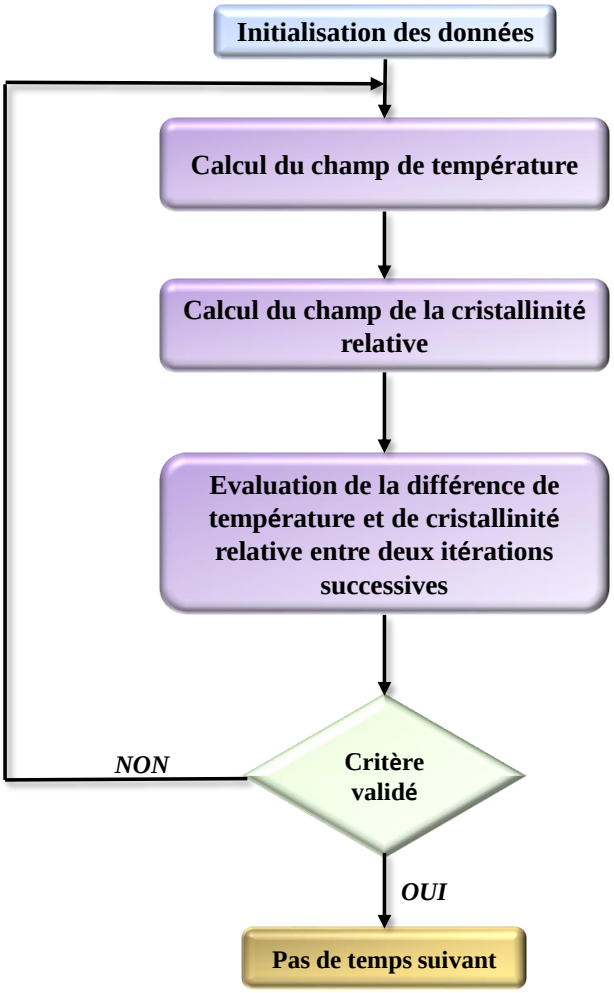
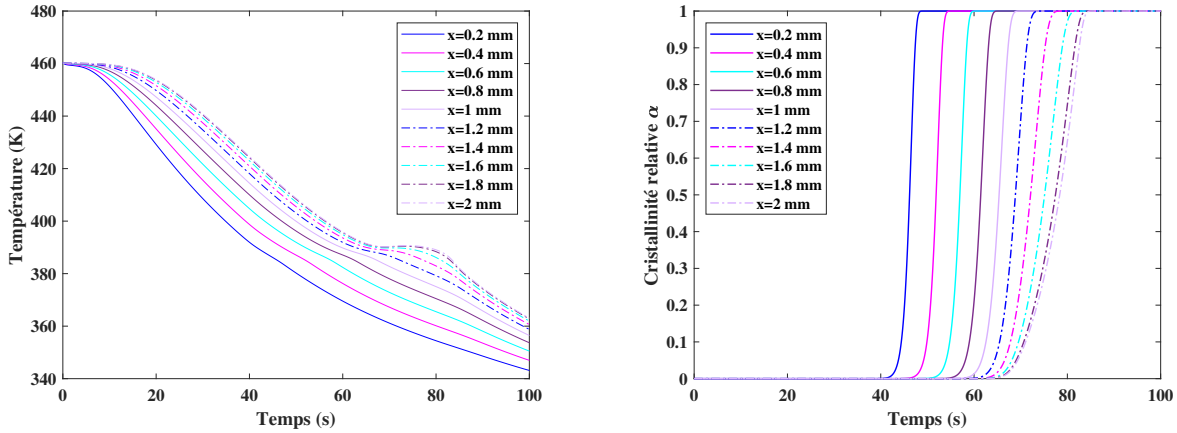


FIGURE II.15 – Structure de l'algorithme de résolution 1D

Initialement, les valeurs à t^{j+1} sont considérées égales à celles à t^j. Par la suite, la température et la cristallinité relative à t^{j+1} sont calculées en résolvant les équations II.6 et II.7. 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. On note que le problème thermique est résolu en utilisant l'algorithme de Thomas puisque les matrices contenant les termes de conduction ont une forme tridiagonale [208].

Un exemple des résultats générés par le modèle numérique est présenté sur les Figures II.16a et II.16b. Le refroidissement du polypropylène d'une température initiale de 460 K jusqu'à une température de 340 K a été modélisé. L'épaisseur du polymère est de 4 mm et on impose sur les deux bords une température qui diminue au cours du temps selon une vitesse de refroidissement de 1,2 K/s. Les évolutions de la température et de la cristallinité relative aux niveaux des différents points de l'épaisseur du polymère sont obtenues. Etant donné que les conditions aux limites des 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 $\frac{L}{2}$ sont présentés sur les Figures II.16a et II.16b.



(a) (b)

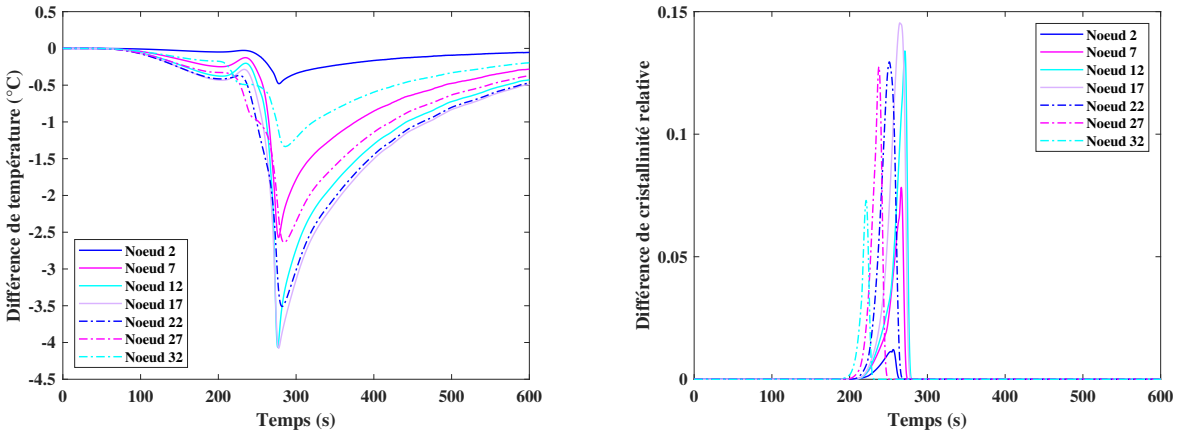
FIGURE II.16 – Evolution des deux champs couplés pour différentes positions dans l'épaisseur du polymère : (a) Température (b) Cristallinité relative

II.5.5 Sensibilité du modèle numérique au retrait de la matière

Le retrait thermique de la matière, durant son refroidissement, induit une contraction volumique incontournable. Ainsi, les noeuds de l'épaisseur n'ont pas une position fixe dans l'espace et devront suivre le retrait de la matière. Par conséquent, la variation de l'épaisseur de la pièce est prise en compte dans le calcul numérique selon l'évolution de la densité $\rho(\alpha, T)$ correspondante à une pression de 0,8 MPa. La section S de la pièce moulée ainsi que sa masse m sont considérées constantes. Il en résulte que la dépendance de l'épaisseur L à la température T et à la cristallinité relative α est calculée dans le modèle sous la forme suivante :

$$L(T, \alpha) = \frac{m}{S \times \rho(T, \alpha)} \tag{II.8}$$

Afin de souligner l'importance de la prise en compte du retrait, les évolutions de température et de cristallinité relative générées par deux modèles séparés sont comparées. Le maillage du premier modèle est uniforme puisque le retrait n'est pas pris en compte dans le calcul tandis que le maillage du deuxième modèle varie en fonction de la température et de la cristallinité relative. Les différences de température et de cristallinité relative entre les deux modèles, au niveau de différents noeuds de l'épaisseur, sont représentées sur les Figures II.17a et II.17b respectivement. Il est noté que l'épaisseur est discrétisé en 36 noeuds.



(a) (b)

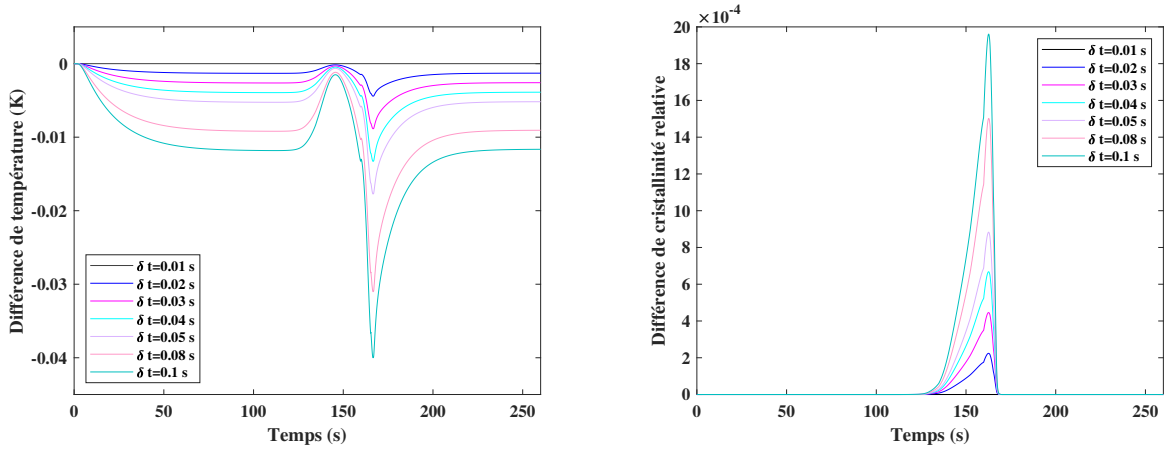
FIGURE II.17 – Comparaison entre les deux modèles avec et sans retrait : (a) Différence de température (b) Différence de cristallinité relative

Une différence de température maximale de 4°C est observée. Compte tenue de la chute de température de 155°C, cette différence correspond à 2,9% d'écart ce qui est acceptable par rapport aux autres sources d'erreur qui seront traitées dans les chapitres suivants. Par contre, la différence maximale de cristallinité relative est autour de 0,15 équivalente à 15%. Cette différence ne peut pas être négligée en terme de transformation et risque d'erroner les résultats du problème thermique. Il est signalé que l'exactitude et la crédibilité du modèle numérique sont cruciales pour la résolution du problème inverse. Il est ainsi indispensable de prendre en considération le retrait du polymère dans les calculs numériques.

II.5.6 Sensibilité du modèle numérique aux pas d'espace et de temps

La discrétisation du problème thermique est dépendante du pas d'espace Δx et de temps Δt. Comme démontré dans la Section II.5.5, il est fondamental de prendre en considération le retrait de la matière dans le modèle numérique. Il en résulte que le pas d'espace Δx n'est pas uniforme et évolue selon la température et la cristallinité relative. Le problème thermique est ainsi dépendant du nombre de maille n qui discrétise l'épaisseur du thermoplastique. L'impact des choix de Δt et n sur la résolution du problème thermique est examiné. En premier lieu, le nombre de maille n est fixé à une valeur de 100 alors que le pas de temps Δt varie entre 0,01 s et 0,1 s. Les différences de température et de cristallinité relative, au centre du polymère, entre les simulations réalisées avec $\Delta t \in \{0,02\ ;\ 0,03\ ;\ 0,04\ ;\ 0,05\ ;\ 0,08\ ;\ 0,1\}$ s et celle

faite avec $\Delta t = 0,01\ s$ sont respectivement représentées sur les Figures II.18a et II.18b. Les écarts de température et de cristallinité relative, au centre du polymère, sont négligeables même pour un pas de temps de $\Delta t = 0,1\ s$.



(a) (b)

FIGURE II.18 – Comparaison entre les simulations faites avec les valeurs considérées de Δt et la simulation réalisée avec $\Delta t = 0,01\ s$: (a) Différence de température (b) Différence de cristallinité relative

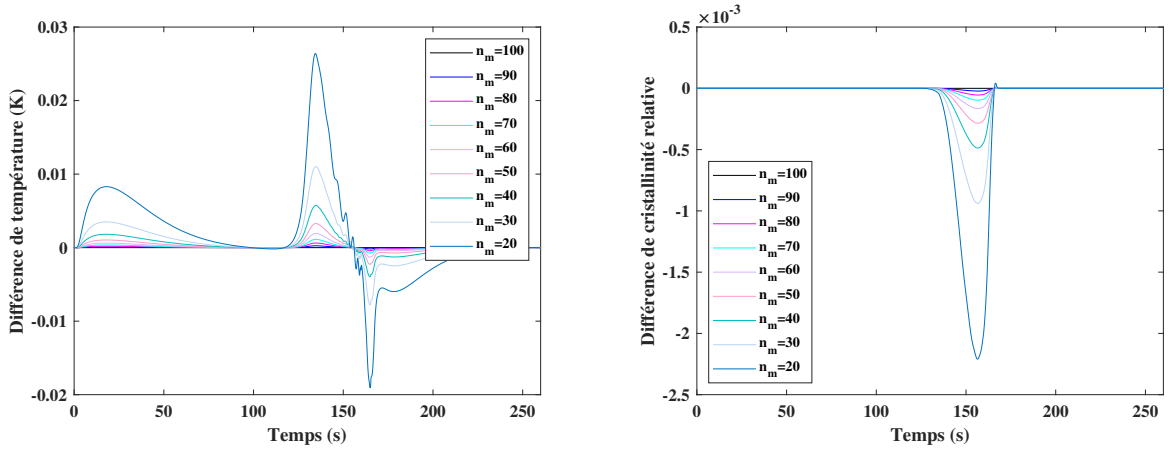
Par conséquence, l'observation suivante consiste à fixer le pas de temps Δt à 0,1 s et de faire varier le nombre de mailles n_m de 20 à 100. Les différences de température et de cristallinité relative entre les simulations réalisées avec $n_m \in \{20\ ;\ 30\ ;\ 40\ ;\ 50\ ;\ 60\ ;\ 70\ ;\ 80\ ;\ 90\ ;\ 100\}$ et celle faite avec $n_m = 100$ sont représentées respectivement sur les Figures II.19a et II.19b. Les variations de température et de cristallinité relative restent négligeables malgré la réduction du nombre de mailles n_m. Il est alors possible de diminuer le nombre de mailles n_m jusqu'à 20 tout en conservant la précision des résultats. Cette constatation contribue alors à la réduction du temps de calcul. En effet, la méthode inverse exige un calcul rapide et fiable surtout dans le cas où le nombre d'inconnus est élevé. Les temps de calcul de chacune des simulations considérées sont regroupés dans les Tableaux II.2 and II.3.

TABLEAU II.2 – Temps de calcul pour $n = 100$

$\Delta t\ (s)$	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,08	0,1
Temps de calcul (s)	143,03	87,81	49,07	43,06	29,84	18,68	15,35

TABLEAU II.3 – Temps de calcul pour $\Delta t = 0,1\ s$

n_m	100	90	80	70	60	50	40	30	20
Temps de calcul (s)	15,35	13,59	12,05	10,57	9,26	7,84	6,44	4,84	3,43



(a) (b)

FIGURE II.19 – Comparaison entre les simulations faites avec les différentes valeurs considérées de n_m et la simulation réalisée avec $n_m = 100$: (a) Différence de température (b) Différence de cristallinité relative

II.5.7 Validation du modèle numérique unidirectionnel

Le moule instrumenté a été conçu de manière à ce que le transfert de chaleur soit unidirectionnel selon l'épaisseur de la pièce. Dans le but de valider cette hypothèse, on a comparé deux configurations réalisées sur le logiciel d'éléments finis Comsol Multiphysics©. Les deux configurations sont identiques, elles diffèrent seulement au niveau des conditions aux limites (Figure II.20). Le premier modèle est unidirectionnel, une condition de première espèce est imposée sur la face supérieure et inférieure de la pièce mais avec une condition adiabatique sur les faces latérales. Le deuxième modèle est tridimensionnel, les mêmes conditions aux limites (condition limite de Dirichlet) est appliquée sur toutes les surfaces en contact avec le moule. Nous observons la température simulée dans une coupe centrée selon le plan xz. Les profils de température des deux modèles aux différentes positions considérées sont alors comparés. Les positions en x varient entre 35 mm (centre) et 65 mm alors que les positions en profondeur varient entre 0,5 et 2,5 mm.

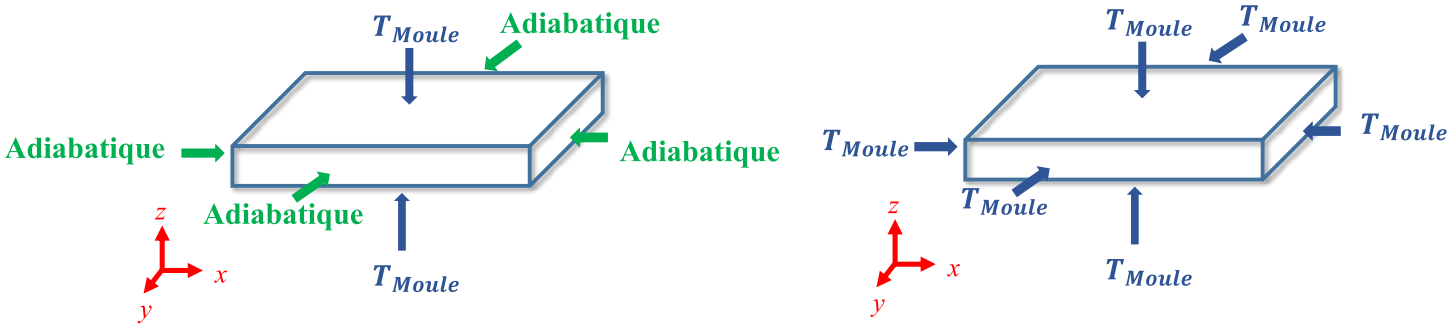


FIGURE II.20 – Configuration unidimensionnelle et tridimensionnelle du moule

La différence de température entre la configuration unidimensionnelle et la configuration tridimensionnelle sur les positions situées entre $x = 35\ mm$ et $x = 60\ mm$ est présentée sur la Figure II.21. Cette différence ne dépasse pas 0,1 K.

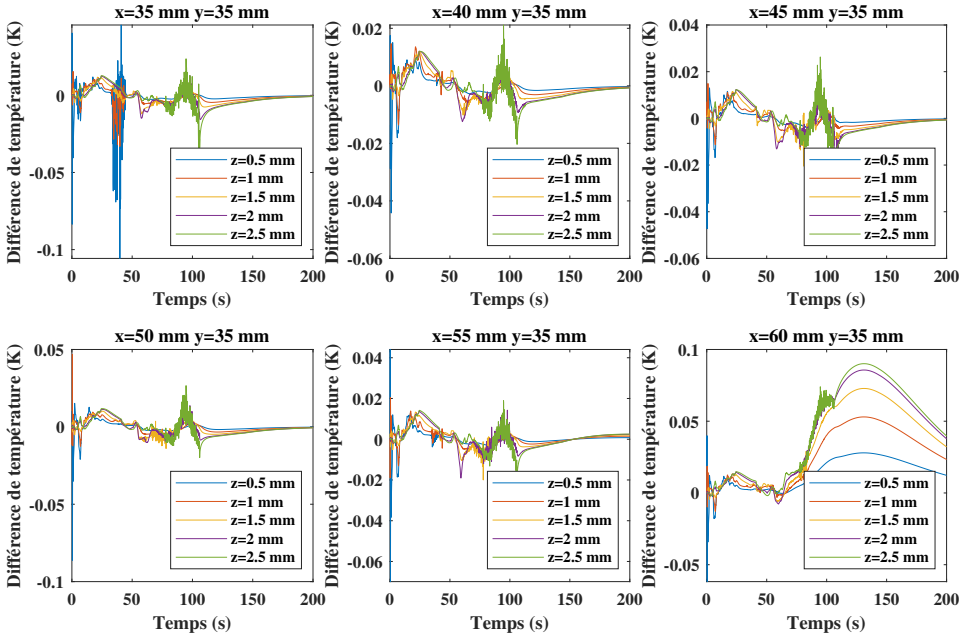
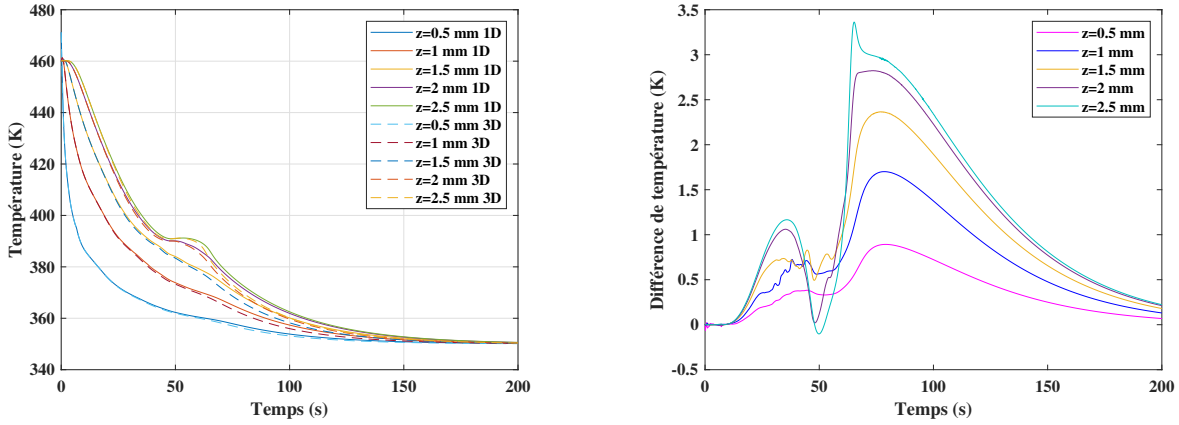


FIGURE II.21 – Différence de température en x=[35 ; 60] mm, y=35 mm en différents points de l'épaisseur entre les configurations 1D et 3D

La plus grande différence entre le modèle 1D et 3D est observée au niveau du point $x = 65\ mm$ (Figures II.22a et II.22b). Cependant, cette différence reste inférieure à 3,5 K. On conclut que l'hypothèse d'échanges thermiques unidirectionnels dans la zone de l'instrumentation est bien validée.

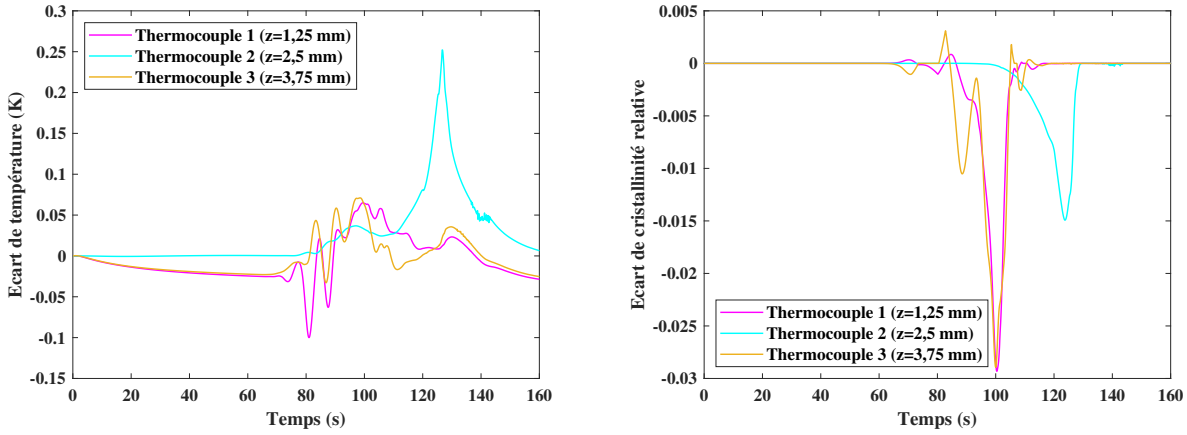


(a) (b)

FIGURE II.22 – (a) Évolution de la température en x=65 mm, y=35 mm en différents points de l'épaisseur pour les configurations 1D et 3D (b) Différence de température en x=65 mm, y=35 mm en différents points de l'épaisseur entre les configurations 1D et 3D

II.5.8 Intrusivité des thermocouples dans la matière

La mesure de température par des thermocouples tendus dans la matière est accompagnée de biais inévitables malgré le faible diamètre des thermocouples (80 μm). En effet, l'intrusivité des thermocouples risque de perturber les évolutions de température enregistrées et par suite d'engendrer des erreurs sur l'identification des paramètres inconnus. En vue d'évaluer l'intrusivité des thermocouples, la pièce moulée et instrumentée est simulée à l'aide de Comsol Multiphysics©. Étant donné que le transfert thermique est unidirectionnel (Section II.5.7), des conditions adiabatiques sont imposées sur les surfaces latérales. Trois thermocouples de diamètre 80 μm sont modélisés au centre de la pièce de polypropylène, d'épaisseur 5 mm, au niveau de trois hauteurs distinctes : z=1,25 mm, z=2,5 mm et z=3,75 mm. Les évolutions de température sur ces points sont calculées en présence et en l'absence des thermocouples dans la matière. Les différences de température et de cristallinité relative entre les deux cas simulés sont présentées respectivement sur les Figures II.23a et II.23b. L'écart maximal de température ne dépasse pas 0,25 K et la différence de cristallinité relative reste inférieure à 3%. Compte tenu des faibles différences de température et de cristallinité relative, le choix est alors fait de ne pas modéliser les thermocouples dans le modèle numérique. En effet, la prise en compte des thermocouples exige un maillage très fin qui augmente très significativement le temps de calcul.



(a) (b)

FIGURE II.23 – Intrusivité des thermocouples de 80 μm dans la matière : (a) Différence de température (b) Différence de cristallinité relative

II.5.9 Comparaison du modèle numérique développé en conduction pure avec un modèle pseudo-analytique et Comsol Multiphysics©

La fiabilité du modèle numérique établie ne peut être évaluée qu'à partir des résultats expérimentaux. On rappelle que le but principal de ce travail de recherche est de parvenir à estimer la variation des propriétés thermophysiques en fonction de la température T et de la cristallinité relative α sans imposer préalablement une loi d'évolution, en nous focalisant essentiellement sur la conductivité thermique. Ainsi, les propriétés identifiées par la méthode inverse devront être implémentées dans le modèle numérique afin d'évaluer à la fois

la justesse des résultats et la crédibilité du modèle. Cette étape ne peut être réalisée qu'à la suite de l'application de la méthode inverse. Pour cette raison, les résultats du modèle numérique en conduction pure sont comparés dans un premier temps avec les résultats issus d'un modèle pseudo-analytique et du logiciel commercial Comsol Multiphysics©. Cette première évaluation permet de confirmer la justesse des profils de température simulés par le modèle développé. Cette comparaison est réalisée pour les trois conditions aux limites possibles.

II.5.9.1 Condition de première espèce imposée aux limites

La solution pseudo-analytique appliquée pour calculer l'évolution de la température en un point x de l'épaisseur d'une plaque soumise à un échelon de température constante en surfaces est la suivante [209] :

$$\frac{T-T_i}{T_0-T_i} = \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^{-1} erfc\left[\frac{(2n+1)L-x}{2\sqrt{at}}\right] + \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^{-1} erfc\left[\frac{(2n+1)L+x}{2\sqrt{at}}\right] \qquad \text{(II.9)}$$

Où T_i est la température initiale $[K]$, T_0 la température imposée en surface $[K]$, L l'épaisseur du corps $[m]$ et a sa diffusivité thermique constante $[m^2/s]$.

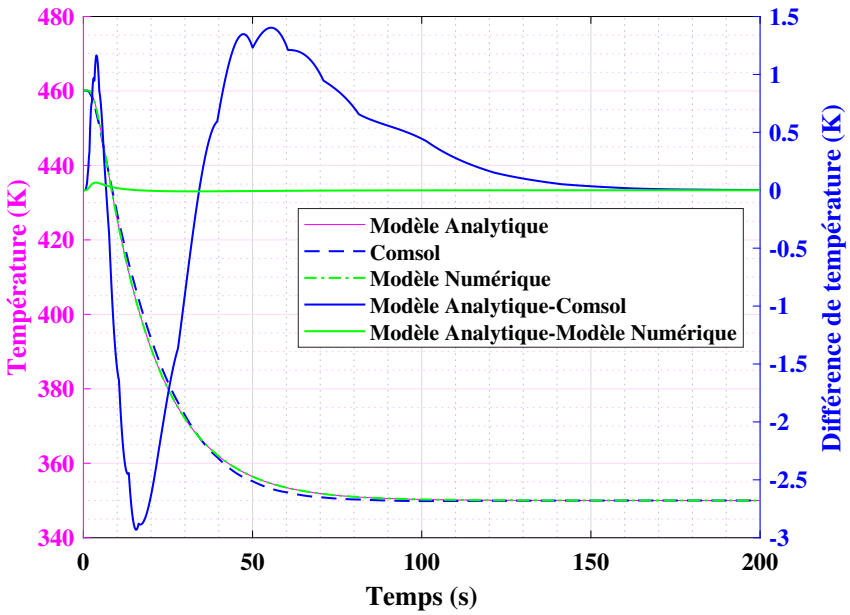


FIGURE II.24 – Comparaison de l'évolution de température en conduction pure calculée par le modèle de différences finies avec Comsol et un modèle pseudo-analytique pour une condition de première espèce imposée aux bords

L'évolution de la température, au coeur de la plaque, calculée par les trois modèles est présentée sur la Figure II.24. On constate que la différence de température entre le modèle numérique développé et la solution pseudo-analytique est presque nulle. Par ailleurs, la différence entre les résultats de Comsol et de la solution pseudo-analytique fluctue entre -3 et 1,5 K surtout durant les premières 100 s, pour un maillage équivalent à celui retenu dans notre modèle.

II.5.9.2 Condition de deuxième espèce imposée aux limites

Le modèle pseudo-analytique permettant de calculer la température dans la cas d'une condition de deuxième espèce est le suivant [209] :

$$T = T_i + \frac{\phi_0 t}{\rho c L} + \frac{\phi_0 L}{\lambda}\left[\frac{3x^2 - L^2}{6L^2} - \frac{2}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n^2} exp\left(-\frac{an^2\pi^2 t}{L^2}\right)\cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\right] \tag{II.10}$$

Où T_i est la température initiale de la plaque $[K]$, ϕ_0 le flux de chaleur imposé en surface $[W/m^2]$, ρ le volume spécifique $[kg/m^3]$, c la chaleur spécifique $[J/kg.K]$, λ la conductivité thermique $[W/m.K]$ et a la diffusivité thermique $[m^2/s]$.

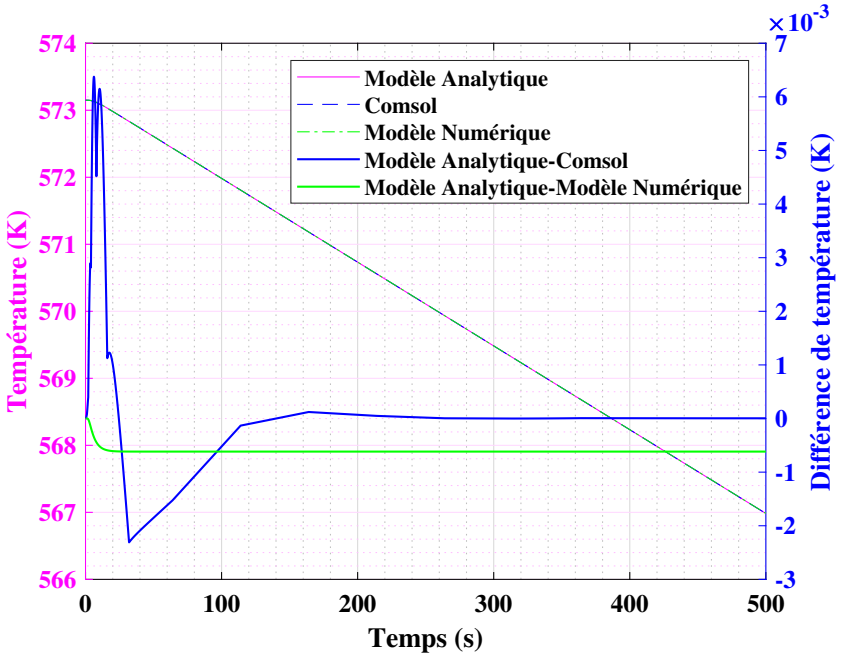


FIGURE II.25 – Comparaison de l'évolution de température en conduction pure calculée par le modèle de différences finies avec Comsol et la solution pseudo-analytique pour une condition de deuxième espèce imposée aux bords

La Figure II.25 présente les résultats obtenus. L'écart entre les résultats pseudo-analytiques et numériques reste inférieur à 10^{-3} K alors que la différence entre Comsol et le modèle pseudo-analytique atteint une valeur maximale de 7×10^{-3} K en début de simulation. Ces écarts de température sont presque négligeables.

II.5.9.3 Condition de troisième espèce imposée aux limites

Le modèle pseudo-analytique appliqué dans la cas d'une condition de troisième espèce (condition limite de Fourier) imposée en surface est le suivant [209] :

$$T(x,t) = T_0 + 2(T_i - T_0)\sum_{n=1}^{\infty} exp(-aw_n^2 t)\frac{w_n^2 + \frac{h^2}{\lambda^2}}{L\left(w_n^2 + \frac{h^2}{\lambda^2}\right) + \frac{h}{\lambda}}\frac{\sin(w_n L)}{w_n}\cos(w_n x) \tag{II.11}$$

Où w_n sont les solutions de l'équation transcendante $w\tan(wL) = \frac{h}{\lambda}$.
T_i est la température initiale $[K]$, T_0 la température ambiante $[K]$, h le coefficient d'échange par convection $[W/m^2.K]$, λ la conductivité thermique $[W/m.K]$ et a la diffusivité thermique $[m^2/s]$.

Les résultats obtenus par les trois modèles sont montrés sur la Figure II.26. La différence de température entre le modèle numérique et la solution analytique est inférieure à 0,1 K alors qu'elle est comprise entre -0,7 K et 0,3 K en comparant les résultats de Comsol avec ceux de la solution analytique.

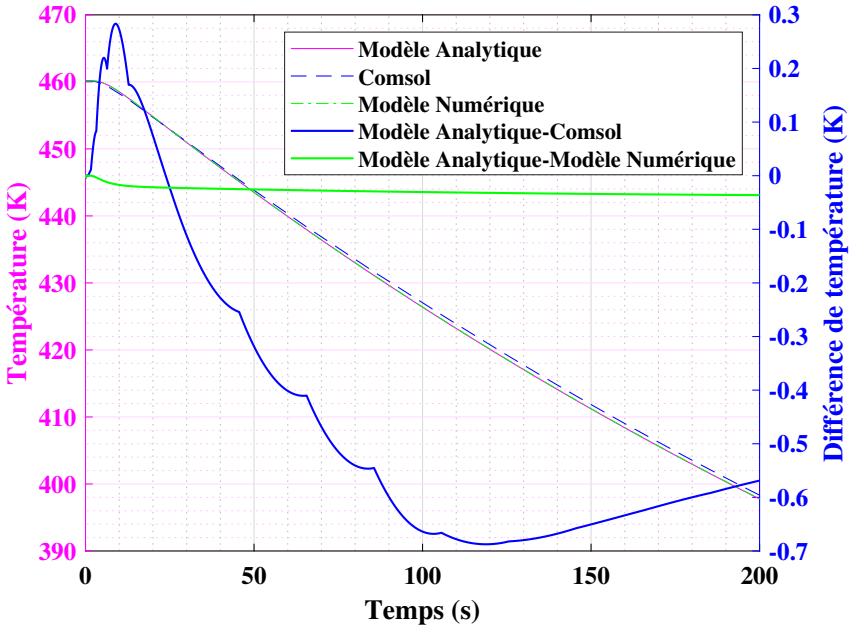


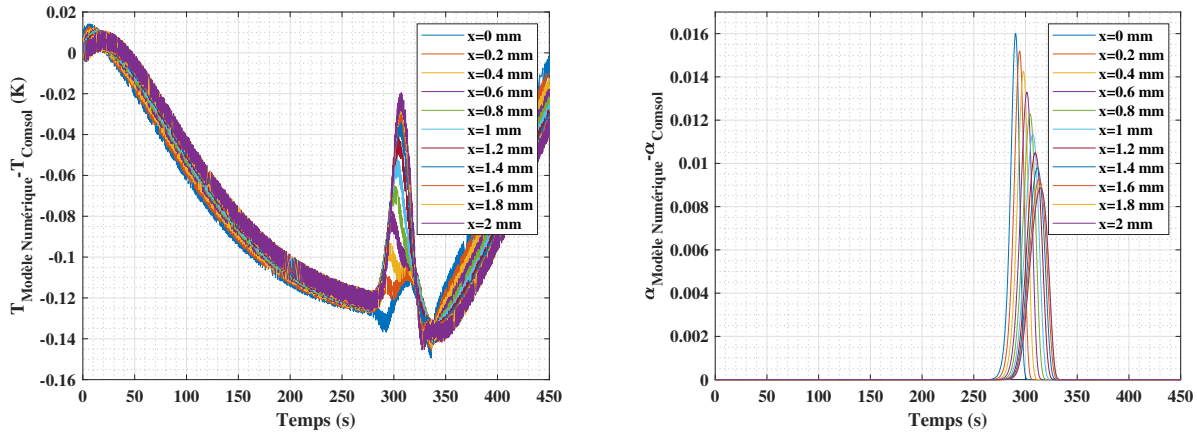
FIGURE II.26 – Comparaison de l'évolution de température en conduction pure calculée par le modèle de différences finies avec Comsol et la solution analytique pour une condition de troisième espèce imposée aux bords

On signale que pour les trois cas étudiés, les mêmes maillages en temps et en espace ont été adoptés dans le modèle numérique développé et dans Comsol. Les écarts entre les résultats de chacun des deux modèles numériques et les résultats de la solution analytique sont acceptables. Pourtant, Comsol possède dans les trois cas la plus grande différence, en particulier durant les premiers instants de la simulation. On en conclut que notre modèle est capable de générer des résultats corrects en conduction pure ce qui constitue une validation partielle de celui-ci.

II.5.10 Comparaison du modèle numérique développé avec Comsol Multiphysics© en prenant en compte la cristallisation

On a voulu comparer les résultats du modèle numérique développé avec les résultats de Comsol Multiphysics© dans le cas du refroidissement d'un polymère thermoplastique avec transformation. Le même maillage en temps et en espace est adopté dans les deux modèles.

La méthode de résolution adoptées par Comsol Multiphysics© 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 [210]. On a trouvé que pour le cas d'une condition de Dirichlet les différences entre les deux modèles numériques sont presque négligeables (Figures II.27a et II.27b). On conclut que le modèle numérique établi simule fiablement le comportement thermique du polymère thermoplastique en cours de cristallisation. Le modèle est ainsi adéquat pour la stratégie d'estimation qui est à la fois basé sur des mesures expérimentales relevées dans la matière et des simulations numériques. Il faut également noter que le temps de calcul à partir de notre modèle numérique est autour de 9,91 s alors que le temps de calcul de Comsol Multiphysics© est de 48 s. Notre modèle est alors 4,8 fois plus rapide que le logiciel commercial Comsol Multiphysics©. Ce point fort permet de réduire le temps de résolution du problème inverse surtout pour une identification basée sur un algorithme stochastique. En effet, certains algorithmes peuvent avoir recours à un grand nombre d'individus ou de particules dépendamment du cas d'étude (Section I.7.4). La réalisation du calcul numérique est alors requis à plusieurs reprises.



(a) (b)

FIGURE II.27 – Comparaison entre le modèle numérique et Comsol (a) Différence de température (b) Différence de cristallinité relative

II.6 Méthode d'estimation

Le principe des méthodes inverses ainsi que les stratégies d'estimation adoptées ont été introduits dans le chapitre 1 (référence à la section du chapitre 1). Le banc expérimental développé et le modèle numérique associé constituent les éléments fondamentaux de la méthode inverse établie dans le cadre de cette étude. Comme indiqué dans la Section II.3.4, les mesures des deux thermocouples supérieur et inférieur dans la matière sont utilisées dans le modèle numérique en tant que conditions aux limites imposées. L'observable est alors l'évolution de température enregistrée par le thermocouple du centre. Les propriétés thermophysiques sont identifiées par reconstruction du profil de température qui réflète avec clarté les trois états du polymère durant son refroidissement : liquide, cristallisation et solide. Un algorithme d'optimisation adéquat est indispensable pour une estimation correcte et exacte. Cependant, la convergence du problème inverse doit être vérifiée. La possibilité de l'identification des

paramètres thermophysiques est, en premier lieu, évaluée à partir de plusieurs outils mathématiques. Il est également crucial de prendre en compte les limitations de la stratégie d'identification dues à plusieurs facteurs qui induisent des erreurs. On présente dans cette section les approches essentielles pour la résolution des problèmes inverses.

II.6.1 Linéarité du modèle direct et du problème inverse

Le rôle du modèle direct dans la résolution du problème inverse est de calculer les observables $Y_{Modèle}$ (comme les champs de température) à partir d'un ensemble de paramètres β. La linéarité du problème inverse est définie en fonction de la linéarité du modèle direct [211]. En effet, le problème inverse est considéré linéaire si les observables $Y_{Modèle}$ sont liées aux paramètres inconnus β par la relation suivante : $Y_{Modèle} = S \times \beta$, où S est la matrice de sensibilité (qui sera définie dans la Section II.6.2). Dans le cas où les éléments de la matrice S ne sont pas constants et dépendent des paramètres inconnus, le modèle est dit non-linéaire et est représenté par la formule suivante : $Y_{Modèle} = S(\beta) \times \beta$. Il suffit qu'un seul coefficient de sensibilité soit dépendant d'un paramètre pour que le modèle soit classé comme non-linéaire. En revanche, si les coefficients de S sont constants et indépendants des paramètres, le modèle et le problème inverse correspondant sont linéaires. La notion de linéarité du problème inverse est primordial pour la sélection d'un algorithme d'identification convenable. Dans le cas des problèmes linéaires, les méthodes de moindre carré sont généralement adoptées ainsi que l'approche fréquentielle et Bayesienne des probabilités. Par contre, ces méthodes ne sont pas appropriées aux problèmes non-linéaires qui exigent d'autres méthodes d'estimation pour minimiser la fonction objectif (Section I.7.3). Ces algorithmes classés en deux catégories principales : déterministe et stochastique ont été présentés en détail dans le premier chapitre (Section I.7.4).

II.6.2 Concept d'étude de sensibilité

L'étude de sensibilité a une importance majeure dans la théorie des méthodes inverses. Elle constitue un élément clé qui permet de répondre aux questions :

- vérifier la faisabilité de l'estimation.
- déterminer les conditions optimales de l'identification.
- évaluer les corrélations potentielles entre les paramètres à identifier.

La réalisation de l'étude de sensibilité est fondamentale pour estimer l'influence des paramètres à identifier ou des paramètres supposés connus sur l'observable. L'intérêt principal de cette étude est de vérifier si les paramètres inconnus du problème sont corrélés. Dans le cas où une corrélation existe entre deux ou plusieurs paramètres, l'identification simultanée est impossible. Les corrélations sont observées à partir de l'évolution des sensibilités des observables par rapport aux paramètres mis en question. On définit dans la suite la sensibilité et les différents types d'étude de sensibilité.

II.6.2.1 L'analyse de sensibilité

La sensibilité consiste à examiner l'effet d'une faible variation d'un paramètre $\partial\beta_j$ sur les résultats du modèle direct $\partial Y(\beta, t)$, alors que les autres paramètres ont des valeurs constantes. Un coefficient de sensibilité S_j correspond à la dérivée première de l'observable Y par rapport

au paramètre β_j :

$$S_j(t,\beta_j) = \frac{\partial Y(t,\beta_j)}{\partial \beta_j} = \lim_{\delta\beta_j \to 0} \frac{Y(t,\beta_j+\delta\beta_j) - Y(t,\beta_j)}{\delta\beta_j} \tag{II.12}$$

La définition générale de la matrice de sensibilité est la suivante :

$$S_{i,j} = \frac{\partial Y_i}{\partial \beta_j} \tag{II.13a}$$

$$S = \begin{pmatrix} \frac{\partial Y_1}{\partial \beta_1} & \cdots & \frac{\partial Y_1}{\partial \beta_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial Y_m}{\partial \beta_1} & \cdots & \frac{\partial Y_m}{\partial \beta_n} \end{pmatrix} \tag{II.13b}$$

II.6.2.2 L'analyse de sensibilité réduite

Afin de comparer l'influence de plusieurs paramètres, les coefficients de sensibilité sont censés avoir les mêmes unités [212]. On définit alors la sensibilité réduite sous la forme suivante :

$$S^*(\beta_j,t) = \frac{\partial Y(\beta,t)}{\partial \beta_j} \times \beta_j \tag{II.14a}$$

La matrice de sensibilité réduite aura alors la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial Y_1}{\partial \beta_1}\beta_1 & \cdots & \frac{\partial Y_1}{\partial \beta_n}\beta_n \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial Y_m}{\partial \beta_1}\beta_1 & \cdots & \frac{\partial Y_m}{\partial \beta_n}\beta_n \end{pmatrix} \tag{II.14b}$$

Des évolutions similaires de la sensibilité signalent l'existence de corrélations entre les paramètres. En effet, la variation des observables peut être attribuée à n'importe quel paramètre de l'étude. Il existe ainsi une infinité de combinaisons de ces paramètres corrélés qui génèrent une même réponse du système. L'identification simultanée de ces paramètres est donc impossible et une modification de la procédure d'estimation est alors requise.

Les corrélations des paramètres proviennent souvent du fait que le problème inverse est mal-posé. Des techniques de régularisation peuvent alors être appliquées [213] ou bien une estimation exacte des relations existantes entre les paramètres permet de poursuivre l'identification. Par exemple, au lieu d'identifier deux paramètres corrélés dont la relation est connue, un seul paramètre peut être estimé avec succès. Le deuxième paramètre est alors déduit à partir de la corrélation. L'observation des courbes de sensibilité constitue une étape préliminaire à l'évaluation de la sensibilité des paramètres et à la détection de corrélations possibles. Notons que l'identification d'un paramètre possédant une sensibilité nulle est évidemment infaisable. Les Figures II.28 et II.29 représentent respectivement des variations de sensibilité indépendantes et dépendantes.

Le problème est bien-posé et la solution existe dans le cas où les sensibilités sont linéairement indépendantes (Figure II.28). En contrepartie, le problème inverse est dit mal posé lorsque les sensibilités sont linéairement dépendantes (Figure II.29). La notion des problèmes mal-posés et les solutions correspondantes sont présentés dans la suite.

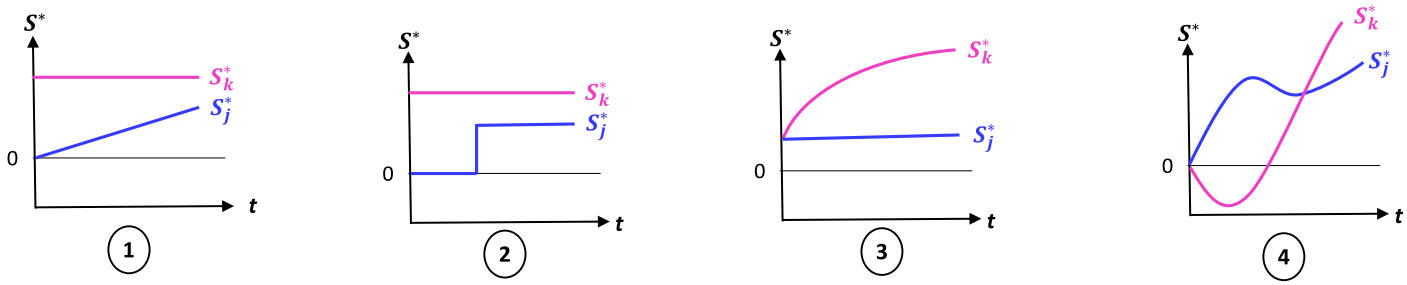


FIGURE II.28 – Évolutions de sensibilités indépendantes

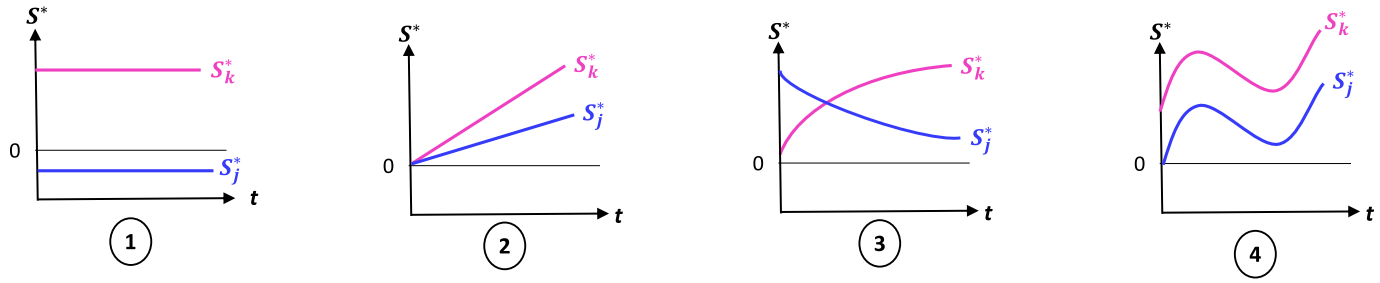


FIGURE II.29 – Évolutions de sensibilités dépendantes

II.6.2.3 Les problèmes bien-posés et mal-posés

Les modèles mathématiques décrivant des phénomènes physiques, notamment les phénomènes thermiques, peuvent être classés comme problèmes bien-posés et mal-posés. Le problème standard bien-posé satisfait les conditions suivantes [213] [214] [215] :

- la solution doit obligatoirement exister : chaque observable Y doit correspondre à un ensemble de paramètres β.
- la solution est unique : un vecteur Y ne peut pas être le résultat de deux ensembles de paramètres β différents.
- la solution est stable et continue malgré les bruits de mesure.

En conséquence, le problème inverse est dit mal-posé s'il ne remplit pas au moins une des conditions présentées ci-dessus.

II.6.2.4 Les techniques de régularisation

Différentes techniques de régularisation ont été développées afin de résoudre les problèmes mal-posés, particulièrement rencontrés lorsque le problème est paramétré [213]. Les techniques de régularisation les plus fréquemment utilisées sont la régularisation de Tiknonov et la méthode de troncature SVD (Singular Value Decomposition).

D'autres méthodes peuvent être appliquées pour régulariser les problèmes mal-conditionnés. Le problème est dit mal-posé lorsque certaines combinaisons de paramètres ont de trop faibles sensibilités. Ainsi, les colonnes de la matrice de sensibilité sont liées par des corrélations importantes et les observables de l'expérience n'apportent pas d'informations sur ces combinaisons. Il y a donc deux possibilités :

- **Réduction du nombre de paramètres.** Cette approche est relativement efficace pour l'estimation de conditions aux limites, en particulier des fonctions. Mais, la marge de manoeuvre est assez limitée pour l'estimation de paramètres thermophysiques.
- **Changement des observables.** Cette solution consiste à modifier l'expérience afin d'utiliser des observables qui fournissent d'avantage d'informations. Le problème qui consiste à sélectionner les observables optimaux pour estimer les paramètres inconnus est classé sous le nom de "Conception optimal d'expérience".

II.6.2.5 Incertitudes et sources d'erreurs

Dans le but d'évaluer la validité et la robustesse de la solution d'un problème inverse, il est fondamental de prendre en compte toutes les incertitudes possibles et les sources d'erreurs potentielles. En réalité, plusieurs éléments ont des impacts directes sur la résolution du problème inverse comme les bruits de mesure inévitables, les paramètres considérés connus, l'algorithme d'optimisation adopté, etc. On énumère ci-dessous quelques facteurs ayant des influences directes sur la qualité de l'estimation :

- **Erreurs sur les paramètres considérés connus.** Des propriétés thermophysiques et géométriques sont dans la plupart des cas prédéfinies et considérées connues dans les problèmes thermiques. Ces paramètres sont préalablement déterminés et ne sont pas identifiés par la méthode inverse. Par conséquent, toute erreur sur ces paramètres engendre des erreurs sur les paramètres estimés [216]. Les incertitudes sur les identifications provoquées par les paramètres connus sont dépendantes de leurs sensibilités. En effet, plus les observables sont sensibles à ces paramètres, plus les erreurs d'estimation sont amplifiées.
- **Erreurs dues aux hypothèses.** Il est très difficile de compenser ce types d'erreurs étant donné que les hypothèses sont considérées dans le développement du modèle numérique, comme les phénomènes physiques pris en compte et les conditions aux limites. Effectivement, on a décidé, dans cette étude, d'imposer une condition de Dirichlet sur les surfaces supérieure et inférieure du polymère (Section II.3.4).
- **Erreurs numériques.** Ce type d'erreurs est principalement induit par la stratégie de résolution du modèle numérique. Dans le cas de cette étude, une technique de calcul itératif est adoptée. Le calcul itératif persiste tant que le critère d'erreur n'est pas satisfait. Des imprécisions numériques sont alors générées dépendamment des critères d'arrêt du calcul. En outre, l'aspect stochastique des algorithmes méta-heuristiques (optimisation par essaim de particules et l'algorithme génétique, Section I.7.4.2) utilisés pour la résolution du problème inverse peut être une source d'erreur numérique.
- **Erreurs de calibration.** Ces erreurs peuvent provenir principalement des appareils de mesure utilisés qui sont dans le cas de cette étude les thermocouples connectés à la chaîne d'acquisition. En effet, les mesures relevées correspondent à des tensions électriques (en μV) qui seront par la suite converties en $°C$ en fonction de la sensibilité des

thermocouples utilisés et de la température de référence mesurée par la sonde Pt100 (Section II.3.2). La sonde de platine mesure des résistances qui sont également converties en $°C$ d'où la possibilité de générer plus de biais sur les mesures de température dans la matière.

- **Les bruits de mesure.** On distingue deux types de bruit de mesure : les bruits internes et les bruits externes. Les bruits internes se manifestent par des perturbations des mesures électroniques et des fluctuations causées par des entités physiques discontinues comme la pression, la température et la luminance. Les bruits externes, qui sont également des perturbations, sont générés par l'environnement extérieur comme l'effet électrostatique, la variation de la tension d'alimentation, les interactions entre les champs électromagnétiques ayant lieu sur les éléments et les circuits non isolés [217].
- **Erreurs dues au mauvais conditionnement du problème inverse.** Les erreurs des problèmes mal-conditionnés correspondent aux erreurs liées au paramétrage d'une partie du problème inverse comme par exemple les conditions aux limites. Le problème modifié consiste alors à identifier les paramètres de la fonction établie en lieu et place de l'ensemble de toutes les valeurs.
- **Erreurs cumulatives dues à des estimations indirectes.** Les propriétés thermophysiques peuvent être estimées de façon directe ou indirecte. Par exemple, la diffusivité thermique déterminée à partir de la méthode flash est liée aux autres propriétés thermophysiques par la relation : $\lambda = a \times (\rho \times c_p)$. Ainsi la moindre erreur sur l'estimation de la diffusivité thermique a ou sur les mesures de la capacité thermique volumique ρc_p conduisent à des erreurs sur l'identification de la conductivité thermique λ.

II.6.2.6 La matrice de variance-covariance

La matrice de variance-covariance est fréquemment utilisée pour caractériser la dispersion d'une solution et est un des outils les plus importants pour évaluer la qualité de l'estimation. Cette matrice quantifie principalement la dispersion de l'estimation autour de l'espérance de l'estimateur. Une estimation correcte et exacte correspond à une faible valeur de la variance. La valeur estimée $\hat{\beta}$ varie alors légèrement en modifiant les données d'entrée du problème inverse. Plus l'estimateur extrait des informations des observables, plus l'écart-type de la valeur estimée $\hat{\beta}$ est faible.

La matrice de variance-covariance, notée $cov(\hat{\beta})$, et de dimension $n_\beta \times n_\beta$, est définie par :

$$\begin{aligned} cov(\hat{\beta}) &= E\left[\left(\hat{\beta} - E\left[\hat{\beta}\right]\right) \times \left(\hat{\beta} - E\left[\hat{\beta}\right]\right)\right] \\ &= \begin{pmatrix} var(\hat{\beta}_1) & cov(\hat{\beta}_1, \hat{\beta}_2) & \dots & cov(\hat{\beta}_1, \hat{\beta}_m) \\ cov(\hat{\beta}_1, \hat{\beta}_2) & var(\hat{\beta}_2) & \dots & cov(\hat{\beta}_2, \hat{\beta}_m) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ cov(\hat{\beta}_1, \hat{\beta}_m) & cov(\hat{\beta}_2, \hat{\beta}_m) & \dots & var(\hat{\beta}_m) \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{II.15}$$

où $E(\hat{\beta})$ désigne l'espérance de $\hat{\beta}$.

Les coefficients diagonaux de la matrice correspondent à la variance de chacun des paramètres β_i à identifier, alors que les coefficients hors diagonale correspondent aux covariances. L'erreur relative associée alors à l'identification d'un paramètre inconnu β_i est alors retrouvée par

l'équation suivante :

$$err(\beta_i) = \sigma_{bruit} \times \frac{\sqrt{var(\hat{\beta}_i)}}{\hat{\beta}_i} \tag{II.16}$$

La covariance permet de quantifier le niveau d'interdépendance entre deux variables aléatoires. Une covariance élevée, en valeur absolue, signifie que les variables sont corrélées. En d'autre terme, ces variables ont souvent des variations similaires par rapport à leur moyenne respective (ces variations peuvent même être opposées). Une faible valeur de la covariance indique que les deux variables sont découplées donc dé-corrélées.

On suppose que le bruit de mesure est représenté par un vecteur : $\varepsilon = [\varepsilon_1, ..., \varepsilon_i, ..., \varepsilon_m]$ associé aux pas de temps de la mesure : $t = [t_1, ..., t_i, ..., t_m]$. Le bruit de mesure est considéré décorrélé : les valeurs des bruits ε_i et ε_j correspondants à des pas de temps différents t_i et t_j sont indépendants $E(\varepsilon_i \varepsilon_j) = 0$. Il est également supposé que le bruit possède un écart-type constant σ_{bruit}. La matrice de covariance est alors calculée par l'équation suivante :

$$cov(\hat{\beta}) = \sigma^2_{bruit} \times (S^T \times S)^{-1} \tag{II.17}$$

Où S est la matrice de sensibilité définie par l'équation II.13.

Il est par ailleurs possible de calculer une matrice de corrélation qui représente les liens entres deux paramètres à identifier. Le coefficient de corrélation de deux paramètres est défini par l'équation suivante :

$$cor(\beta_1, \beta_2) = \frac{cov(\beta_1, \beta_2)}{\sqrt{\beta_1 \times \beta_2}} \tag{II.18}$$

La matrice de corrélation a alors la forme suivante :

$$cor(\hat{\beta}) = \begin{pmatrix} 1 & cor(\hat{\beta}_1, \hat{\beta}_2) & \dots & cor(\hat{\beta}_1, \hat{\beta}_m) \\ cor(\hat{\beta}_1, \hat{\beta}_2) & 1 & \dots & cor(\hat{\beta}_2, \hat{\beta}_m) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ cor(\hat{\beta}_1, \hat{\beta}_m) & cor(\hat{\beta}_2, \hat{\beta}_m) & \dots & 1 \end{pmatrix} \tag{II.19}$$

L'existence d'une corrélation entre deux paramètres est signalée par un coefficient de corrélation proche de 1.

II.6.2.7 Le conditionnement de la matrice d'information

La matrice d'information $S^T S$ est fondamentale pour le calcul de la matrice de variance-covariance (Section II.6.2.6). Cette matrice, également connue sous le nom de matrice de Fisher, doit être inversée afin d'évaluer les degrés de corrélation entre les paramètres du problème thermique. En outre, l'inversion de cette matrice est exigée pour la résolution d'un problème linéaire, à partir de la méthode des moindres carrés [218] [219] :

$$\hat{\beta} = [S^T S]^{-1} \times S^T \times Y \tag{II.20}$$

Où β est l'ensemble des paramètres à identifier et Y les observables.

La difficulté principale réside dans le fait que la matrice d'information $S^T S$ ne doit être ni singulière (dont le déterminant est non nul afin de pouvoir l'inverser) ni quasi-singulière (pour limiter l'amplification du bruit). La matrice $S^T S$ est uniquement convenable si les paramètres de l'ensemble β ont la même unité. Sinon, la matrice réduite S^* est utilisée pour calculer la matrice d'information $S^{*T} S^*$.

La singularité et la quasi-singularité de la matrice d'information est évaluée à partir de plusieurs indicateurs. La première indication peut être simplement une observation graphique des évolutions des sensibilités. En effet, si la sensibilité $S_i^*(t)$ est proportionnelle à une autre sensibilité $S_j^*(t)$, le rang de la matrice est inférieur à n et son déterminant est nul. Des conséquences similaires sont observées lorsque deux ou plusieurs coefficients de sensibilité sont linéairement combinés. Il est plus difficile de trouver une combinaison linéaire dans ce cas et la matrice d'information est alors quasi-singulière. C'est le cas de la majorité des problèmes inverses où le rang de la matrice $S^{*T} S^*$ n'est pas nul mais son déterminant est faible et la valeur de son conditionnement est élevée. Le conditionnement d'une matrice est définie par la formule suivante :

$$cond(S^{*T} S^*) = \frac{\lambda_{max}(S^{*T} S^*)}{\lambda_{min}(S^{*T} S^*)} \tag{II.21}$$

Où λ_{max} est la valeur propre maximale de la matrice et λ_{min} sa valeur propre minimale.

Ainsi, la résolution d'un problème ayant un conditionnement élevé est impossible. Il s'avère que dans certains cas, la réduction du nombre de paramètres à identifier (Section II.6.2.4) permet de diminuer le conditionnement. Il est alors judicieux de modifier l'ensemble des paramètres à estimer de façon à améliorer le conditionnement du problème. Ce changement dépend de l'ensemble des paramètres qu'on vise à identifier et leurs sensibilités.

II.7 Conclusion du second chapitre

L'objectif principal de ce chapitre est de présenter les composantes fondamentales de la technique d'estimation élaborée. Les étapes principales consistent à concevoir le banc expérimental dans le but de relever des mesures de température dans la matière durant sa transformation. Plusieurs aspects concernant le banc et les mesures expérimentales ont été traités comme la technique de limitation du déplacement des thermocouples dans la matière, l'intrusivité des thermocouples et le transfert de chaleur unidirectionnel. Le principe de mesure ainsi que l'instrumentation du dispositif jouent un rôle prépondérant dans le développement du modèle numérique associé. Un modèle numérique en différences finis est alors réalisé pour simuler les champs de température et de cristallinité relative. La fiabilité du modèle a été vérifiée par comparaison avec un modèle analytique, dans la cas d'une conduction pure, et avec le logiciel d'éléments finis Comsol Multiphysics©, en cours de cristallisation. La prochaine étape fondamentale consiste à sélectionner l'algorithme d'identification apte à identifier les inconnus du problème thermique. Une étude purement numérique est entamée dans le chapitre suivant afin d'évaluer la faisabilité de l'estimation et traiter les différents aspects impactant l'exactitude et la crédibilité des résultats.

Chapitre III

Identification de la conductivité thermique en cours de cristallisation : méthodologie et limites de l'approche proposée.

Sommaire

III.1 Introduction **107**
III.2 Fonction objectif **107**
III.3 Les paramètres identifiables β du problème thermique **107**
III.3.1 Sensibilité de la température aux propriétés thermophysiques . . 108
III.3.2 Dépendance de la conductivité thermique à la température et à la cristallinité relative 109
III.3.3 Sensibilité de la température aux composantes de la matrice de conductivité 109
III.4 Conditionnement du problème inverse et erreur d'estimation **115**
III.5 Optimisation de la conception expérimentale **117**
III.5.1 Les critères d'optimalité standards 117
III.5.2 Optimisation de la conception de la méthode inverse établie . . . 119
III.5.3 Discrétisation de la matrice de conductivité dépendamment de la température et de la cristallinité relative 124
III.6 Validation de la méthode d'identification **125**
III.6.1 Principe de validation de la méthode d'identification 126
III.6.2 Estimation du bruit de mesure 126
III.6.3 Sélection de la méthode d'estimation adéquate 127
III.7 Effet de la vitesse de refroidissement sur l'identification **137**
III.8 Effet des potentielles sources d'erreur sur l'identification **138**
III.8.1 Effet du retrait thermique de la matière et de l'incertitude sur la position des thermocouples 138
III.8.2 Effet de l'intrusivité des thermocouples sur l'identification de la conductivité 141
III.8.3 Effet des incertitudes de mesures des paramètres du problème thermique sur l'identification de la conductivité 142

III.9 Identification de la conductivité thermique en phases liquide et solide . . **148**
III.9.1 Identification de la conductivité thermique de la phase liquide . . 149
III.9.2 Identification de la conductivité thermique de la phase solide . . . 151
III.9.3 Analyse de la qualité de l'estimation de la conductivité thermique des phases liquide et solide 157
III.10 Conclusion du troisième chapitre **158**

III.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter une méthodologie d'identification de la conductivité thermique d'un matériau polymère durant sa cristallisation. La problématique des paramètres sensibles à l'identification est abordée et la précision de l'estimation est discutée en fonction de plusieurs facteurs. En effet, l'optimisation de la conception expérimentale est un élément principal pour l'élaboration de la méthode inverse et est traitée dans ce chapitre. On s'intéresse également à la sélection de l'algorithme d'optimisation adéquat pour la résolution du problème thermique complexe et non-linéaire. La robustesse de la méthode d'identification est évaluée en prenant en compte les incertitudes possibles sur les paramètres du problème thermique. Une validation partielle de cette technique d'estimation est présentée en comparant les résultats obtenus en dehors de la phase de transformation avec une méthode déterministe préalablement réalisée.

III.2 Fonction objectif

La stratégie de la méthode inverse établie consiste à identifier les paramètres inconnus du problème thermique. Pour cela le profil de température enregistré au centre de la matière en cours de transformation (Section II.3.4) est reconstruit numériquement. Il est rappelé que les mesures des thermocouples inférieur et supérieur sont implémentées en tant que conditions aux limites alors que celle du thermocouple du centre est dédiée au calcul de la fonction objectif. Dans la méthode inverse établie, la fonction objectif adoptée est inspirée de la fonction de norme L_2 (Section I.7.3) et correspond à un écart quadratique entre la température mesurée et la température calculée à partir du modèle direct :

$$J = \frac{1}{n_t} \times \sqrt{\sum_{i=1}^{n_t} \left(T_{i,Expérimental}(\beta) - T_{i,Numérique}(\beta)\right)^2} \tag{III.1}$$

Où n_t est le nombre de pas de temps et β l'ensemble des paramètres à identifier.

III.3 Les paramètres identifiables β du problème thermique

L'objectif principal de cette étude est d'identifier les propriétés thermophysiques des matériaux polymères durant leur changement de phase. Il est ainsi considéré, en premier lieu, que les paramètres inconnus du problème thermique sont la conductivité thermique λ, la chaleur spécifique c_p et la masse volumique ρ. Étant donnée que la température est l'observable sur laquelle la résolution du problème inverse est basée, sa sensibilité aux paramètres inconnus est l'élément clé pour sélectionner les paramètres identifiables.

III.3.1 Sensibilité de la température aux propriétés thermophysiques

Comme présenté dans la Section II.6.2.1, une étude de sensibilité est requise pour vérifier la faisabilité de l'estimation des inconnues et reconnaître les corrélations possibles entre certaines propriétés. Les évolutions des sensibilités réduites de la température par rapport aux trois propriétés thermophysiques, en cours de cristallisation, sont présentées sur la Figure III.1. Les variations similaires des courbes de sensibilité pour les trois paramètres signalent l'existence de corrélations au niveau des trois phases : amorphe, en cours de cristallisation et solide.

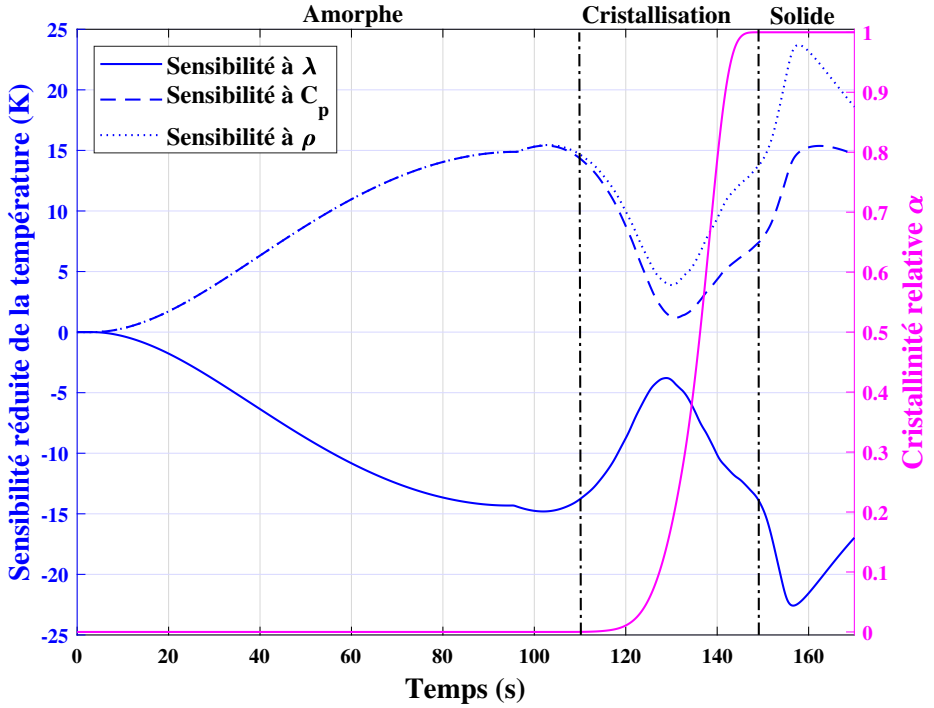


FIGURE III.1 – Sensibilité réduite de la température, par rapport aux propriétés thermophysiques, durant la cristallisation

La matrice de corrélation des trois propriétés thermophysiques est donc calculée :

$$cor(\lambda, c_p, \rho) = \begin{array}{c} \begin{matrix} \lambda & c_p & \rho \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0,9525 & -0,9645 \\ & 1 & -0,9971 \\ & & 1 \end{pmatrix} \end{array} \begin{matrix} \lambda \\ c_p \\ \rho \end{matrix} \tag{III.2}$$

Il est alors évident que λ, c_p et ρ sont fortement corrélées étant donné que les coefficients de corrélation sont proche de ± 1. Cette constatation définit le problème inverse comme étant mal posé [213]. 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 mélange classiquement utilisées sont discutables [23] [24] [25] [17] [220] [193] [201] [221].

III.3.2 Dépendance de la conductivité thermique à la température et à la cristallinité relative

L'objectif principal de cette étude est de modéliser la dépendance de la conductivité thermique à deux champs couplés, sans imposer préalablement un profil d'évolution. Les deux champs sont la température et la cristallinité relative qui sont liés par la cinétique de cristallisation du polymère thermoplastique. Les valeurs de la conductivité thermique correspondantes aux différents combinaisons de température T et de cristallinité relative α sont stockées dans une matrice de dimension $i \times j$ comme présenté dans l'Équation III.3.

$$\begin{bmatrix} & \begin{bmatrix} T_1 & T_2 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & T_j \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_i \end{bmatrix} & \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \lambda_{1j} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \dots & \dots & \dots & \dots & \lambda_{2j-1} & \lambda_{2j} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \lambda_{i1} & \lambda_{i2} & \dots & \dots & \dots & \dots & \lambda_{ij-1} & \lambda_{ij} \end{pmatrix} \end{bmatrix} \tag{III.3}$$

Cette matrice est définie par j niveaux de température et i niveaux de cristallinité relative. Les j niveaux de température recouvrent le domaine de cristallisation en entier. En outre, les i niveaux de cristallinité relative délimitent la phase de transformation : $\alpha_1 = 0$ et $\alpha_i = 1$. La valeur de la conductivité, à chaque pas de temps et d'espace, est calculée par une double interpolation linéaire, en fonction de T et α, à partir des valeurs de la matrice.

La cristallinité relative du polymère à l'état liquide ou solide est fixe : $\alpha = 0$ et $\alpha = 1$ respectivement. Il en résulte dans ces deux cas que la conductivité thermique est uniquement dépendante de la température. L'ensemble des conductivités, à l'état amorphe, correspondantes à k niveaux de température est alors représenté par un vecteur λ_a :

$$\begin{pmatrix} \lambda_{a1} & \lambda_{a2} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \lambda_{ak} \end{pmatrix} \tag{III.4}$$

Il en est de même pour les conductivités, à l'état semi-cristallin λ_s, attribuées aux p niveaux de température :

$$\begin{pmatrix} \lambda_{s1} & \lambda_{s2} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \lambda_{sp} \end{pmatrix} \tag{III.5}$$

De cette façon, la conductivité thermique à l'état liquide et solide est calculée par une interpolation linéaire uniquement fonction de la température.

L'ensemble des paramètres β à identifier est alors les composantes de la matrice III.3 et des deux vecteurs III.4 et III.5.

III.3.3 Sensibilité de la température aux composantes de la matrice de conductivité

Les niveaux de température de la matrice de conductivité en cours de cristallisation (Équation III.3) et des vecteurs de conductivité pour les états liquide et solide (Équation III.4 et III.5 respectivement) sont principalement dépendants du problème thermique. En effet, le champ de cristallisation est directement lié aux vitesses de refroidissement appliquées sur les surfaces

de la matière. La température de début de la cristallisation diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement [222]. Étant donné qu'il s'agit d'un problème de conduction, la vitesse de refroidissement n'est pas uniforme dans l'épaisseur. Ainsi, les domaines de température associés au problème thermique sont définis par plusieurs facteurs comme la vitesse de refroidissement, l'épaisseur de la matière et ses propriétés thermophysiques.

Par ailleurs, il faut noter que la matrice de conductivité ne peut pas être entièrement identifiée. En effet, certaines combinaisons (température, taux de cristallinité relative) ne sont pas physiquement accessibles mais leur considération est indispensable pour finaliser l'implémentation numérique de la matrice bidimensionnelle. Un nombre limité de composantes de la matrice intervient alors lors du calcul itératif. Les cristallinités relatives α, comprises entre 0 et 1, sont associées à des niveaux de température selon la cinétique de transformation intrinsèque au polymère [39] [40]. Il est ainsi judicieux d'observer la sensibilité de la température aux conductivités de la matrice afin de prévoir les valeurs identifiables.

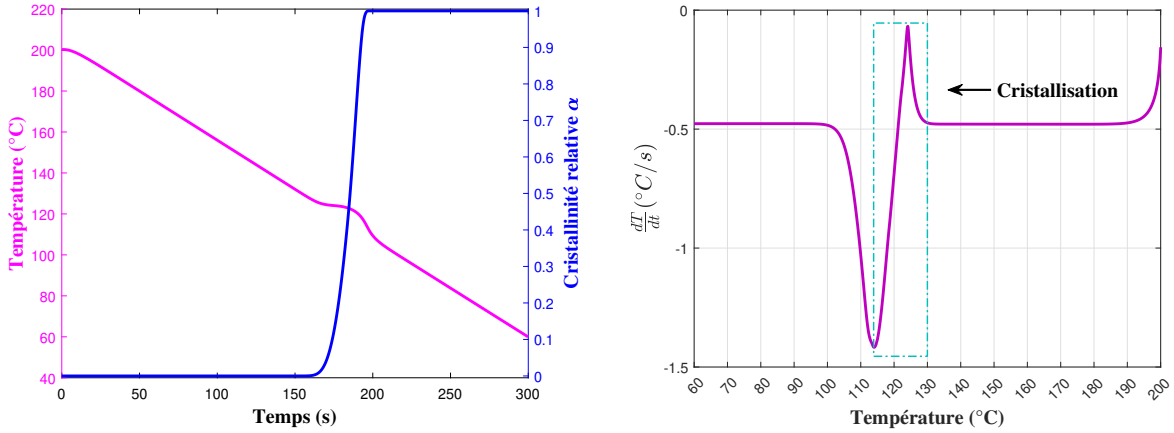
Dans ce contexte, l'exemple du refroidissement d'un polypropylène est simulé à l'aide du modèle numérique. Rappelons ici que le but ultime de nos travaux est de nous affranchir des modèles comportementaux de la conductivité thermique. Cependant, les propriétés thermophysiques, y compris la conductivité thermique, sont implémentées sous forme d'une loi de mélange pour réaliser une première étude numérique. Les propriétés thermophysiques ainsi que la cinétique de cristallisation sont caractérisées à l'aide des dispositifs expérimentaux présentés dans le premier chapitre (Section I.5). Les fonctions représentatives de la variation de λ, ρ et c_p en fonction de la température et de la cristallinité relative sont listées dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 – Propriétés thermophysiques implémentées dans le modèle numérique

Propriétés thermophysiques	Fonctions implémentées dans le modèle numérique
$\lambda(T,\alpha)$ $(W/(m.K))$	$(0,0003 \times T[°C] + 0,1809) \times \alpha +$ $(-0,0001 \times T[°C] + 0,2) \times (1-\alpha)$
$\rho(T,\alpha)$ (kg/m^3)	$(-0,4058 \times T[°C] + 882,8) \times \alpha +$ $(-0,5585 \times T[°C] + 830,8) \times (1-\alpha)$
$c_p(T,\alpha)$ $(J/(kg.K))$	$(8 \times T[°C] + 1296) \times \alpha + (4,561 \times T[°C] +$ $1649) \times (1-\alpha)$

Le problème thermique est simulé en imposant une vitesse de refroidissement autour de 30 $°C/min$. Les évolutions de la température et de la cristallinité relative au centre du polymère sont présentées sur la Figure III.2a. La dérivée de la température par rapport au temps (Figure III.2b) indique clairement que la cristallisation a lieu sur un intervalle de température compris entre 110°C et 130°C. La matrice de conductivité thermique est alors définie pour des niveaux de température allant de 110°C jusqu'à 130°C avec une incrémentation de $\Delta T = 2$°C. En outre, une incrémentation $\Delta\alpha = 0,2$ de la cristallinité relative est considérée. La fonction de la conductivité thermique $\lambda(T,\alpha)$ (Tableau III.1) est employée pour calculer les valeurs des composantes de la matrice de conductivité selon les niveaux de température et de cristallinité relative prédéfinies. Les sensibilités de la température, au centre du polymère, par rapport

aux éléments de la matrice sont alors calculées. Les conductivités thermiques qui influencent la variation de la température sont alors sélectionnées et les évolutions des sensibilités réduites correspondantes sont présentées sur la Figure III.3.



(a) (b)

FIGURE III.2 – Refroidissement à une vitesse autour de 30 $°C/min$ (a) Évolution numérique de la température et de la cristallinité relative au centre du polymère (b) Dérivée de la température par rapport au temps au centre du polymère

A première vue, les évolutions de la sensibilité de la température par rapport aux conductivités de la matrice de cristallisation sont similaires. Ces variations presque analogues dérivent de la double interpolation linéaire en fonction des niveaux de température et de cristallinité relative. On présente sur la Figure III.4 l'évolution de la cristallinité relative en fonction de la température ainsi que les conductivités thermiques ayant une influence sur l'évolution de la température au centre du polymère. La sensibilité de la température par rapport à certaines composantes de la matrice de conductivité est plus élevée que d'autres composantes. Il est rappelé que chaque composante de la matrice de conductivité est définie par une combinaison de température et de cristallinité relative. Chaque valeur de la conductivité thermique est alors calculée à partir de 4 composantes qui délimitent ses niveaux de température et de cristallinité relative. Par conséquent, les composantes de la matrice de conductivité ayant des effets sur l'évolution de la température en cours de cristallisation sont celles dont les combinaisons de température et de cristallinité relative sont incluses dans la plage de transformation. La sensibilité de la température par rapport à ces composantes sont similaires étant donné qu'elles sont utilisées simultanément pour estimer une valeur de la conductivité thermique.

Les niveaux de température et de cristallinité relative associés aux conductivités thermiques identifiables sont présentés dans le Tableau III.2. La zone non grisée du tableau correspond aux valeurs sensibles du problème thermique et est en accord avec la cinétique de cristallisation de la matière. Il en résulte que les conductivités et les combinaisons de température et de cristallinité relative associées diffèrent d'un cas à l'autre. Afin d'argumenter cette constatation, une étude de sensibilité similaire est réalisée pour une vitesse de refroidissement autour de 60 $°C/min$. Les évolutions de la température et du degré de transformation au centre sont numériquement simulées (Figure III.5a). On observe également la dérivée de la température

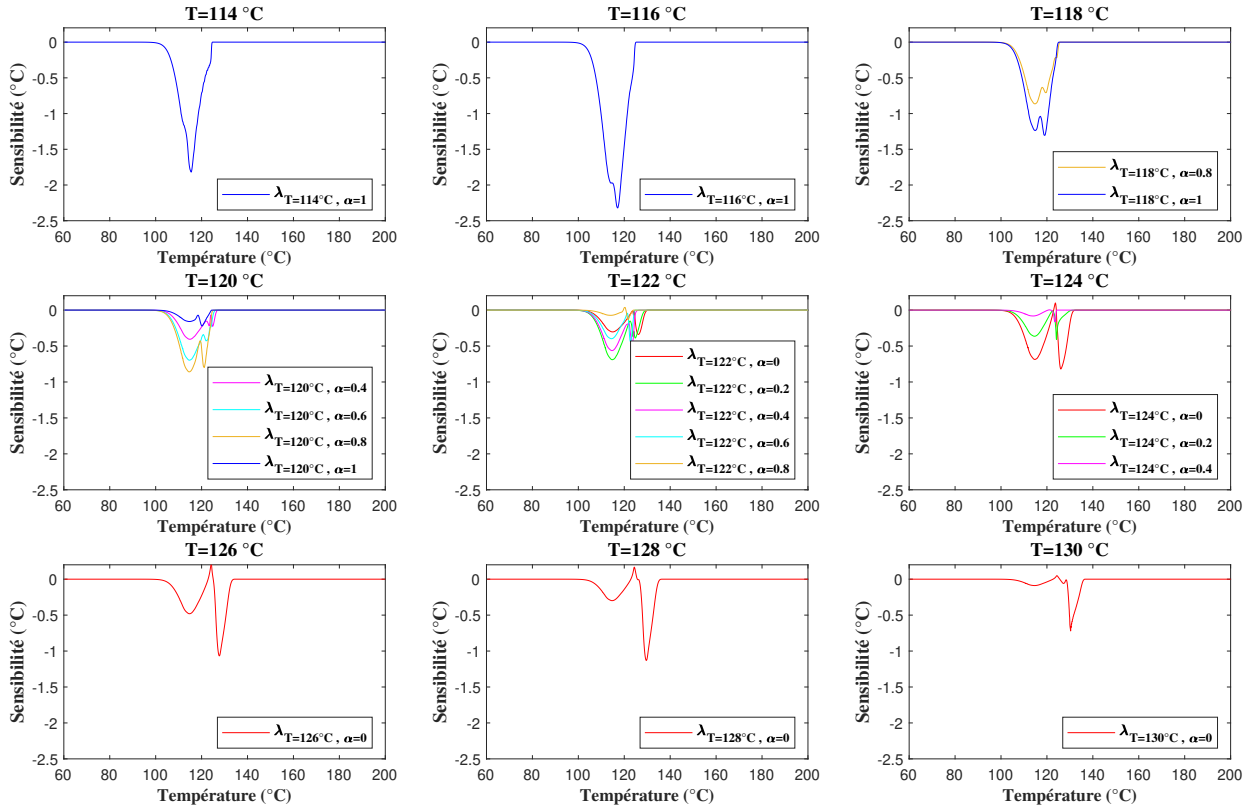


FIGURE III.3 – Sensibilité réduite de la température par rapport aux conductivités thermiques en cours de refroidissement de l'état fondu, pour une vitesse de refroidissement autour de 30 $°C/min$

en fonction du temps (Figure III.5b) afin de repérer la zone de cristallisation. La transformation a lieu toujours sur une marge de température comprise entre 110°C et 130°C. On a ainsi complété l'étude par une analyse de sensibilité (Figure III.6) afin de préciser les composantes les plus sensibles de la matrice.

TABLEAU III.2 – Niveaux de température et de cristallinité relatives des conductivités thermiques identifiables pour un refroidissement à une vitesse de 30 $°C/min$

α / T $(°C)$	114	116	118	120	122	124	126	128	130
0					λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
0,2					λ_6	λ_7			
0,4				λ_8	λ_9	λ_{10}			
0,6				λ_{11}	λ_{12}				
0,8			λ_{13}	λ_{14}	λ_{15}				
1	λ_{16}	λ_{17}	λ_{18}	λ_{19}					

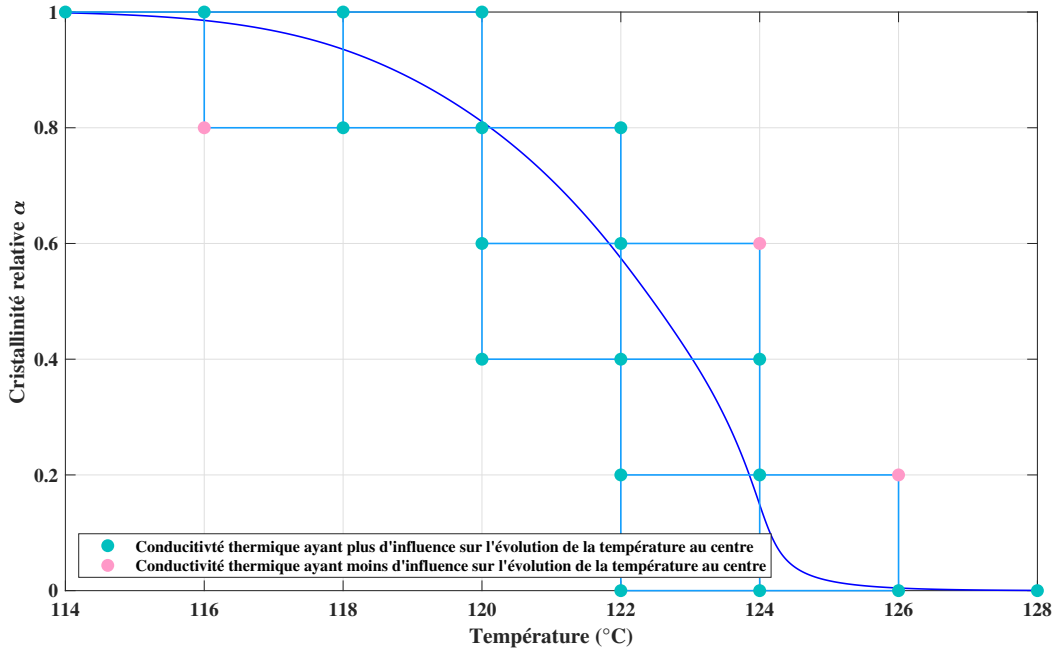
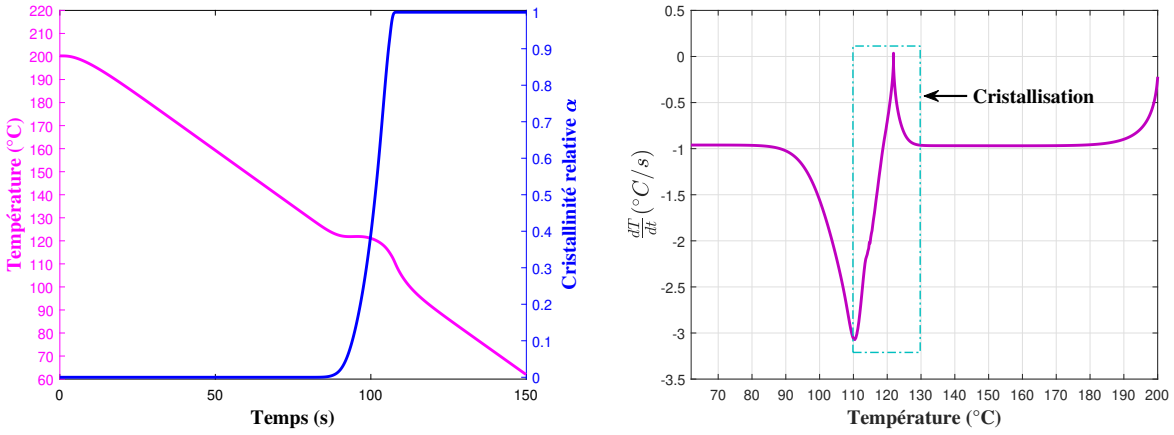


FIGURE III.4 – Les composantes de la matrice de conductivité utilisées pour la double interpolation linéaire selon le couplage entre la température et la cristallinité relative



(a) (b)

FIGURE III.5 – Refroidissement à une vitesse autour de 60 $°C/min$ (a) Évolution numérique de la température et de la cristallinité relative au centre du polymère (b) Dérivée de la température par rapport au temps au centre du polymère

On retrouve que les évolutions de sensibilité par rapport aux éléments de la matrice de conductivité ne sont pas similaires pour les deux cas de refroidissement. Les combinaisons de température et de cristallinité relative des conductivités les plus sensibles sont représentées dans le Tableau III.3. Il est ainsi vérifié que la zone de transformation, faisant intervenir les conductivités thermiques dépendantes de T et α, varient en fonction du problème thermique. Cette observation met également en évidence le fait que la sensibilité de la température par

rapport aux conductivités identifiables n'est pas similaire. Il en résulte des qualités d'estimation différentes pour les divers cas. Cette problématique est traitée plus en détails dans la Section III.5.

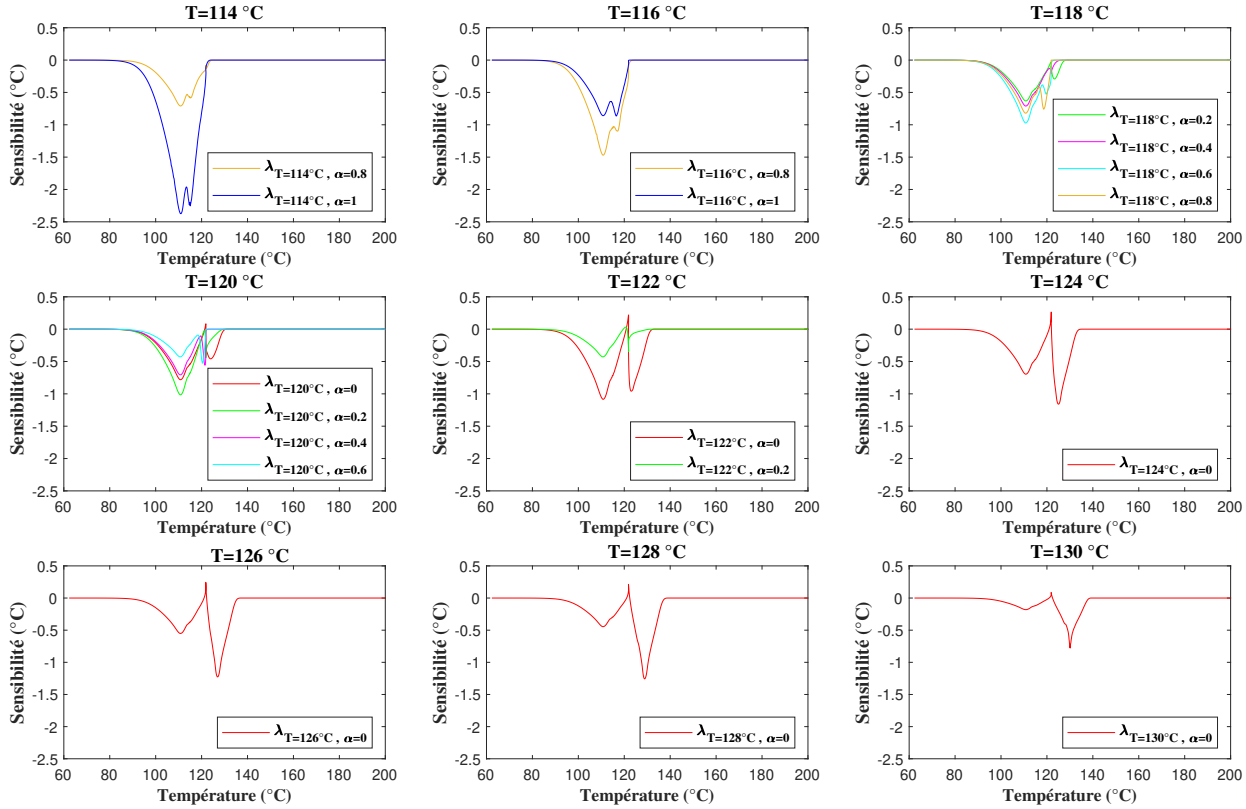


FIGURE III.6 – Sensibilité réduite de la température par rapport aux conductivités thermiques en cours de refroidissement de l'état fondu, pour une vitesse de refroidissement autour de 60 $°C/min$

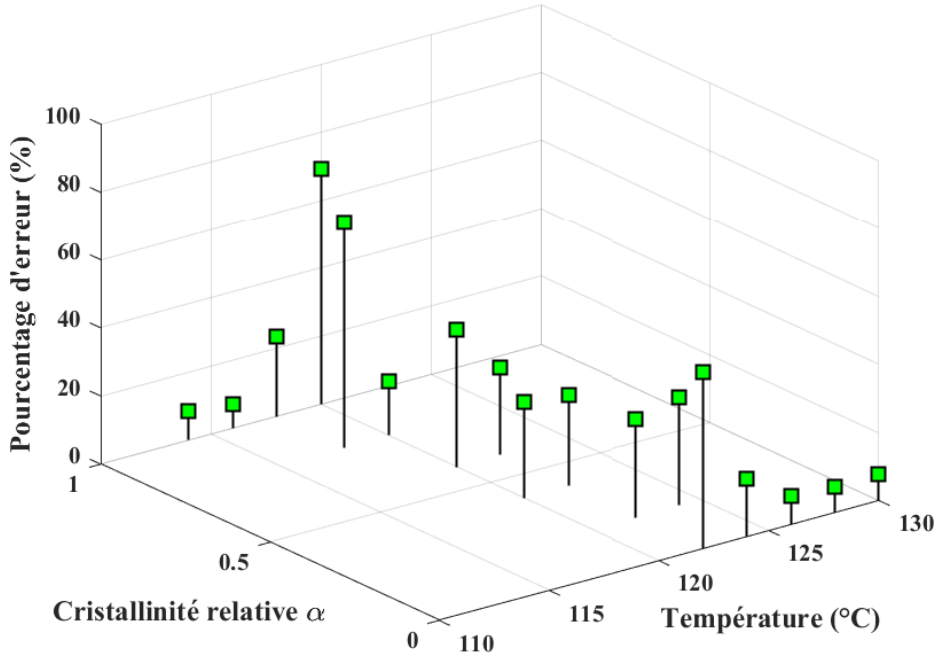
TABLEAU III.3 – Niveaux de température et de cristallinité relatives des conductivités thermiques identifiables pour un refroidissement à une vitesse de 1 $°C/s$

α / T $(°C)$	114	116	118	120	122	124	126	128	130
0				λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
0,2			λ_7	λ_8	λ_9				
0,4			λ_{10}	λ_{11}					
0,6			λ_{12}	λ_{13}					
0,8	λ_{14}	λ_{15}	λ_{16}						
1	λ_{17}	λ_{18}							

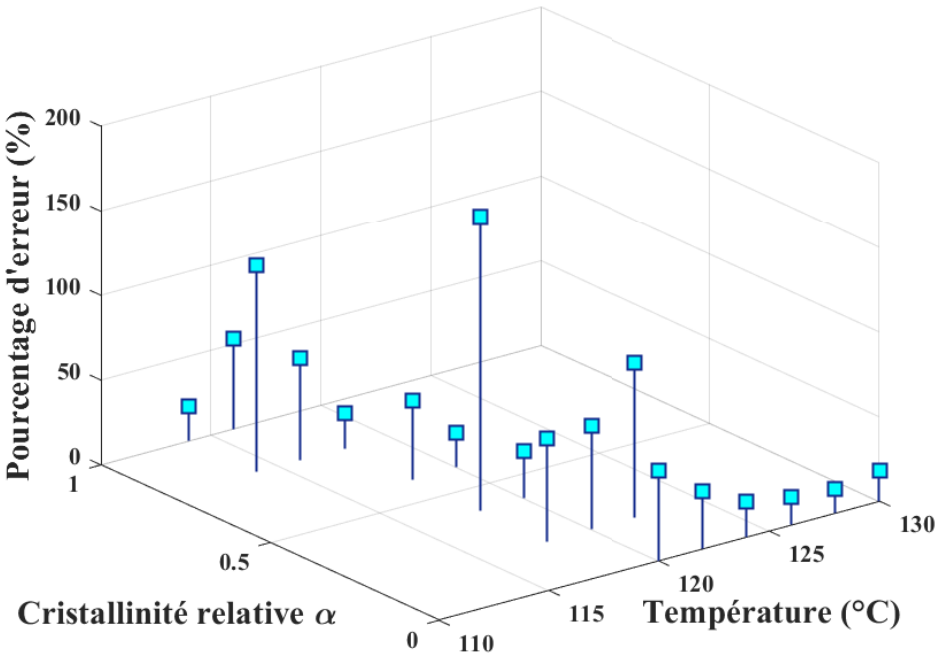
III.4 Conditionnement du problème inverse et erreur d'estimation

Les résultats de la section précédente ont mis en évidence un point capital de la méthode inverse. En effet, les inconnues du problème ne peuvent pas être identifiées en totalité en une seule "expérience" ce qui qualifie le problème de surdimensionné. L'identification des conductivités n'ayant aucun effet sur l'observable est impossible mais leur inclusion dans le problème numérique reste nécessaire pour la réalisation du calcul itératif. Le degré de liberté du système est alors évalué à partir d'outils mathématiques présentés en détail dans le deuxième chapitre (Section II.6.2.7). On a ainsi recours au conditionnement de la matrice d'information $S^{*T}S$ afin de répondre à la problématique des paramètres identifiables [212]. Effectivement, le conditionnement de la matrice d'information comportant les sensibilités de tous les paramètres tend vers l'infini. Dans le cas où l'on considère seulement les paramètres auxquels la température est sensible (Tableaux III.2 et III.3), le conditionnement est significativement réduit, d'où l'amélioration de la possibilité de résoudre le problème inverse. On en déduit que les paramètres à identifier (les composantes de la matrice III.3 et des vecteurs III.4 et III.5) doivent être sélectionnés avec précaution pour garantir une résolution exacte de la méthode inverse.

Les erreurs d'estimation des conductivités, pour les deux cas traités ci-dessus, sont calculées et représentées sur les Figures III.7a et III.7b. Les erreurs relatives sont calculées à partir de la matrice de variance-covariance en appliquant l'Équation II.16. Il est observé que, dans les deux cas, les erreurs liées à la phase de transformation ($0 < \alpha < 1$) sont supérieures à celles des phases liquides et solides. Cela est due au fait que la température est plus sensible aux conductivités dont $\alpha = 0$ ou $\alpha = 1$ que celles correspondantes à la phase de cristallisation (Figures III.3 et III.6). On remarque également que les pourcentages d'erreur sur les paramètres estimés diffèrent en fonction des vitesses de refroidissement appliquées. En effet, certaines erreurs d'estimation du second cas étudié dépassent les 100%. Il en résulte que le problème inverse n'est pas toujours susceptible d'être résolu avec précision. En effet, plusieurs facteurs (comme les vitesses de refroidissement appliquées sur les surfaces inférieure et supérieure, la position des thermocouples) jouent un rôle important dans la détermination des paramètres identifiables ainsi que sur le degré de précision de l'estimation. Il en découle que les sorties de la méthode inverse et la qualité de l'identification sont considérablement impactées par l'application expérimentale.



(a)



(b)

FIGURE III.7 – Erreurs d'estimation des conductivités thermiques : (a) Refroidissement à une vitesse de 30 $°C/min$ (b) Refroidissement à une vitesse de 60 $°C/min$

III.5 Optimisation de la conception expérimentale

L'identification des paramètres inconnus, par la résolution de problèmes inverses, repose sur des observations expérimentales. La stratégie d'identification et/ou l'algorithme d'identification adoptés sont des éléments clés pour une estimation correcte et fiable. Cependant, le choix des mesures expérimentales impacte également la précision et la fiabilité de l'estimation. Il est ainsi crucial d'optimiser le protocole expérimental afin d'assurer une identification la plus exacte possible. Ce type de problème, précédemment introduit dans le premier chapitre (Section I.7.1), est connu sous le nom d'optimisation de la conception expérimentale [223] [224] [225] [226].

Un dispositif expérimental dédié à l'estimation d'un ou de plusieurs paramètres inconnus fait intervenir une multitude de paramètres qui doivent être définis. On distingue parmi ces paramètres :

- le nombre de capteurs et leurs positions.
- la discrétisation temporelle des observations expérimentales.
- les entrées ou les excitations du problème thermique (comme un flux de chaleur imposé, une variation de température imposée sur une surface...) et leur variation au cours du temps (forme des signaux, la fréquence, l'amplitude...), on cite également les paramètres physiques qui peuvent être contrôlés dans certains cas comme les propriétés thermophysiques ou le coefficient d'échange surfacique.

L'ensemble de ces différents facteurs participe à la conception expérimentale, qui est par la suite simulée à partir du modèle direct (Figure III.8). En outre, les paramètres ajustables du problème devront être définis de façon à obtenir la meilleure matrice d'information en terme de sensibilité ou la meilleure matrice de variance-covariance. Étant donné que la comparaison directe entre deux matrices est impossible, on devra avoir recours à un critère d'optimalité qui associe une valeur scalaire à une matrice.

III.5.1 Les critères d'optimalité standards

On cite dans la suite quelques critères d'optimalité utilisés dans l'optimisation de la conception expérimentale.

III.5.1.1 Le critère "D-optimality"

Ce critère est le plus fréquemment utilisé [227] [228]. Il consiste à déterminer les valeurs des paramètres ajustables de façon à maximiser le déterminant de la matrice d'information réduite $S^{*T}WS^{*}$:

$$D = det(S^{*T}WS^{*}) \geq 0 \tag{III.6}$$

Avec $W = \frac{1}{\sigma^2} \times I_n$, où σ est l'écart-type du bruit de mesure et I_n la matrice d'identité de dimension n (n étant le nombre de points de mesure).

L'augmentation du critère D contribue à la diminution de la dispersion des résultats et tend à réduire l'influence du bruit de mesure. L'inconvénient de ce critère est de masquer d'éventuelles disparités importantes entres les écarts types relatifs $\frac{\sigma_{\beta_i}}{\beta_i}$. En effet, le déterminant qui est le produit des valeurs propres, peut augmenter mais cela ne signifie pas nécessairement que toutes les valeurs propres augmentent.

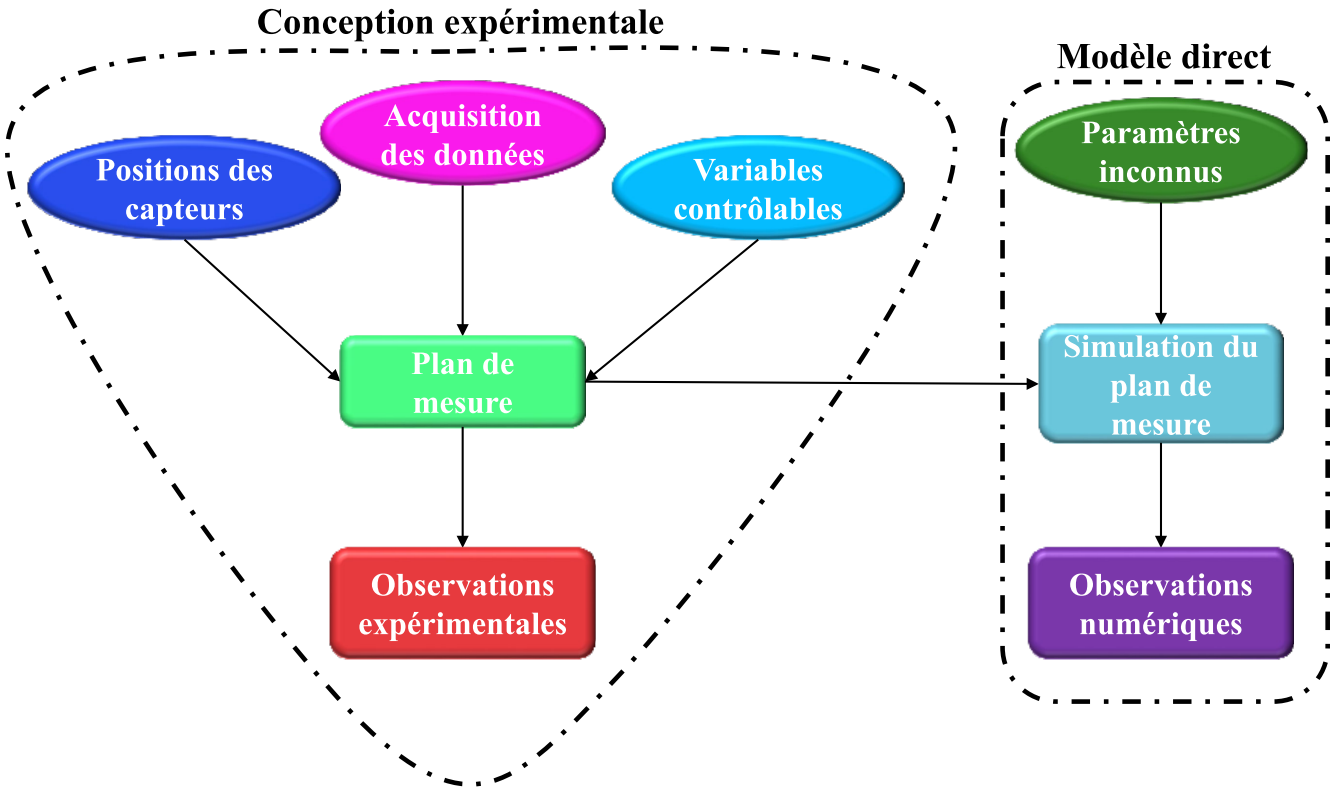


FIGURE III.8 – Diagramme de la conception expérimentale et son implication dans la simulation du modèle direct

III.5.1.2 Le critère "E-optimality"

Ce critère est basé sur les valeurs propres λ de $S^{*T}WS^{*}$. Il s'agit de maximiser la plus petite valeur propre :

$$E = \lambda_{min} \tag{III.7}$$

Maximiser le critère E permet de réduire l'intervalle de confiance des valeurs identifiées.

III.5.1.3 Le critère "E'-optimality"

Le critère E modifié est défini à partir du nombre de conditionnement de la matrice d'information $S^{*T}WS^{*}$:

$$E' = \frac{\lambda_{max}}{\lambda_{min}} \tag{III.8}$$

La minimisation de ce critère tend à décorréler les paramètres. Par contre, un faible nombre de conditionnement ne signifie pas que les valeurs propres soient les plus grandes possibles. Autrement dit, minimiser E' n'implique pas nécessairement que les écarts-types des estimations soient réduites.

III.5.1.4 Le critère "A-optimality"

Ce critère consiste à minimiser la trace de la matrice d'information :

$$A = trace(S^{*T} W S^*) = \sum_{i=1}^{n_\beta} \lambda_i \tag{III.9}$$

La trace est égale à la somme des valeurs propres λ. Augmenter la trace contribue à l'augmentation de certaines valeurs propres et donc à réduire l'intervalle de confiance des valeurs estimées. Ce critère n'est plus utilisé puisqu'il ne prend pas en considération les corrélations entre les paramètres et peut conduire à des résultats aberrants.

III.5.2 Optimisation de la conception de la méthode inverse établie

Dans cette étude, les paramètres identifiables varient en fonction du problème thermique. En effet, la zone identifiable de la matrice de conductivité dépend principalement des vitesses de refroidissement et de l'emplacement du thermocouple dans la matière. Ainsi, les matrices d'information des différents cas considérés ne sont pas les mêmes étant donné que l'ensemble des paramètres inconnus diffère d'un cas à l'autre. De plus, le dispositif expérimental de cette étude impose une position fixe du thermocouple dans la matière et les vitesses de refroidissement appliquées sont dépendantes des circuits de refroidissement dans les plateaux de la presse et dans la partie mobile du moule. Il est ainsi judicieux de réaliser une étude numérique sur les paramètres identifiables de la matrice de conductivité ainsi que la précision de l'estimation pour évaluer la robustesse de la méthode inverse en fonction de l'application expérimentale. Le principe de l'étude consiste alors à examiner la sensibilité de la température par rapport aux conductivités thermiques, durant la phase de cristallisation, selon les vitesses de refroidissement applicables par le dispositif expérimental. Par la suite, les conductivités les plus sensibles sont sélectionnées afin de calculer la matrice de variance-covariance et retrouver les écarts-types relatifs des valeurs estimées (Figure III.9). Cette étude numérique est réalisée pour quatre cas de refroidissement différents. Les modes de refroidissement appliqués ainsi que la vitesse moyenne de refroidissement au centre sont regroupés dans le Tableau III.4. Rappelons que les fonctions des propriétés thermophysiques utilisées dans cette étude sont listées dans le Tableau III.1.

La Figure III.10 représente les pourcentages d'erreur associés à l'identification des conductivités thermiques pour chacun des quatre modes de refroidissement. L'ensemble des conductivités thermiques identifiables ainsi que les pourcentages d'erreur associées diffèrent en fonction du mode de refroidissement appliqué. Par exemple, le premier mode de refroidissement permet d'identifier 16 composantes de la matrice de conductivité thermique avec un pourcentage d'erreur compris entre 2,3% et 40,5% alors que 16 composantes sont estimées par le deuxième mode avec un pourcentage d'erreur compris entre 1,28% et 62,9%. Cette constatation signifie que certains modes de refroidissement sont plus adaptés pour une identification exacte et fiable. Cependant, il n'est pas possible de tirer une conclusion globale pour un seul cas d'étude étant donné que la sensibilité de l'observable aux conductivités thermiques inconnues est principalement dépendante des propriétés thermophysiques intrinsèques au matériau et de sa cinétique de transformation. Cette première observation numérique permet de souligner le fait que le mode de refroidissement appliqué est un facteur principal dans l'optimisation de la conception expérimentale.

TABLEAU III.4 – Les modes de refroidissement appliqués

Modes	Circuit de refroidissement dans le plateau supérieur de la presse	Circuit de refroidissement dans le plateau inférieur de la presse	Circuit de refroidissement dans le piston du moule	Vitesse moyenne de refroidissement au centre du polymère ($°C/min$)
1	Eau	Eau	Eau	26,34
2	Air	Air	Air	1,71
3	Eau	Eau	Aucun circuit de refroidissement	14,59
4	Aucun circuit de refroidissement	Aucun circuit de refroidissement	Eau	2,74

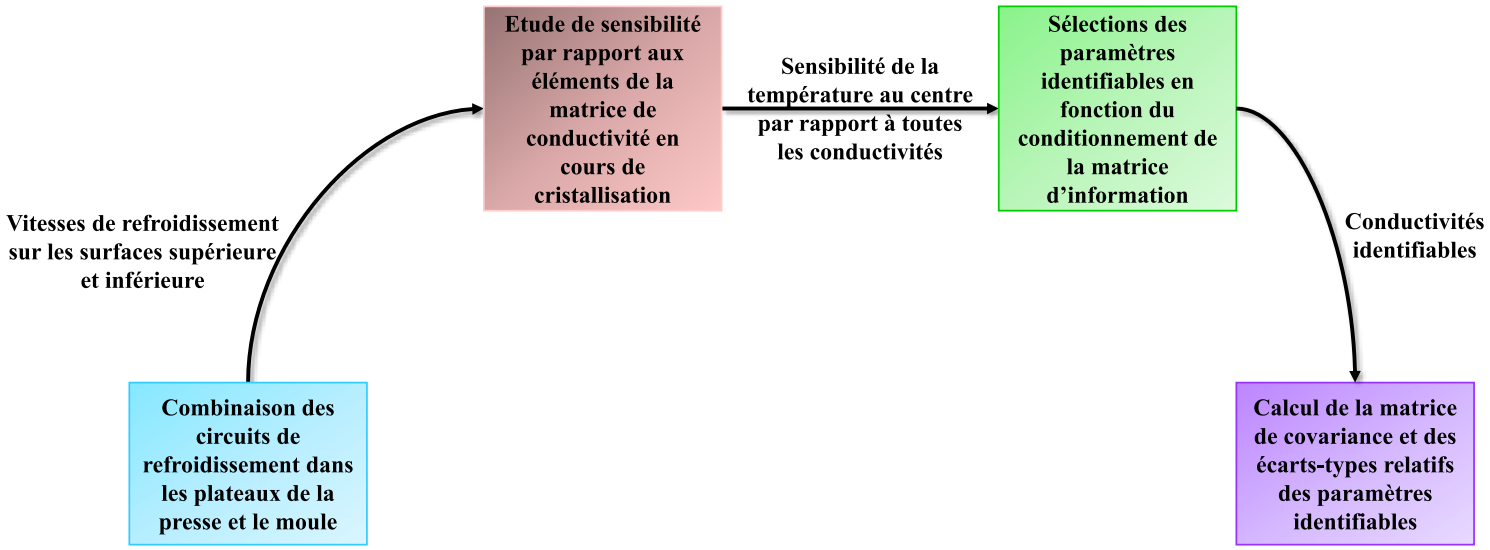


FIGURE III.9 – Synoptique de la méthode de détermination des paramètres identifiables et de la précision de l'identification selon les vitesses de refroidissement appliquées

Afin d'estimer l'impact du mode de refroidissement sur l'identification, le critère E'-optimality est utilisé (Section III.5.1.3). Le conditionnement de la matrice d'informations correspondant à chacun des modes de refroidissement est alors calculé. On rappelle que dans le cas où toutes les conductivités thermiques inconnues du problème sont prises en compte, le conditionnement de la matrice d'information tend vers l'infini. Cela résulte du fait que certaines composantes de la matrice de conductivité thermique n'ont aucun impact sur l'évolution de la température du polymère durant son refroidissement. Les conductivités thermiques non identifiables doivent alors être omises afin de réduire le conditionnement et obtenir des nombres finis comparables. Il est alors envisagé de diminuer le nombre de conductivités identifiables et de garder uniquement les conductivités dont les effets sont les plus sensibles. On observe

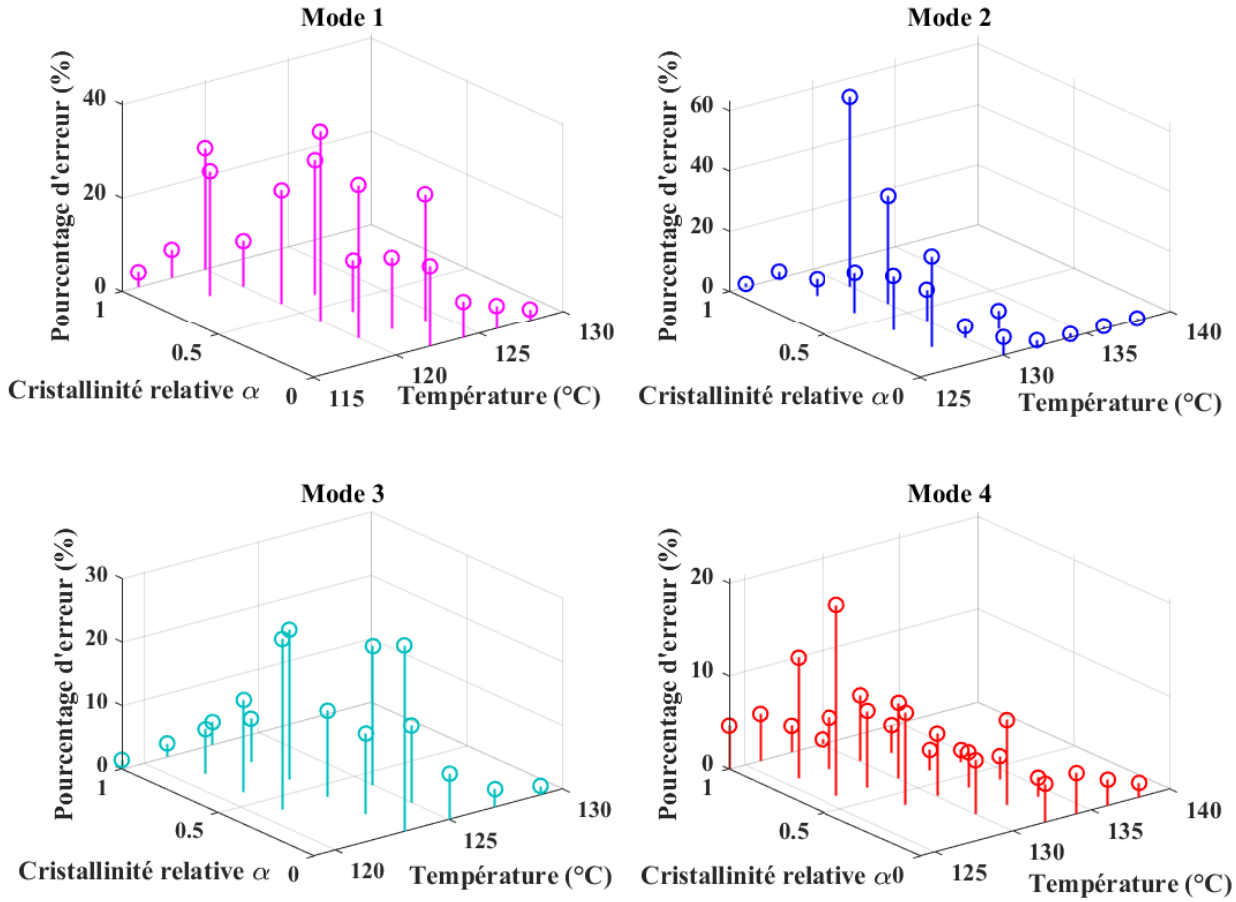


FIGURE III.10 – Erreurs d'estimation des conductivités thermiques pour les quatre modes de refroidissement choisi

sur la Figure III.11 que le nombre de conditionnement diminue au fur et à mesure qu'on élimine les conductivités n'ayant pas un impact significatif sur l'évolution de la température. Ainsi, pour chaque mode de refroidissement l'ensemble des conductivités identifiables est réduit pareillement à l'ensemble 3 pour calculer le nombre de conditionnement. Cette approche est alors adoptée pour obtenir un nombre de conditionnement représentatif de la possibilité d'identification des conductivités thermiques ayant un impact sur le profil de température.

Pour chacun des 4 modes de refroidissement, la matrice d'information des conductivités thermiques identifiables est calculée ainsi que le nombre de conditionnement correspondant (Figure III.12). On compare premièrement les modes de refroidissement 1 et 2 qui sont symétriques de part et d'autre de la pièce. En effet, le même circuit de refroidissement est appliqué dans la partie mobile du moule et dans les deux plateaux de la presse. Afin d'éviter toute confusion par rapport à la symétrie du problème thermique, il est rappelé que le plateau supérieur de la plaque n'est pas en contact direct avec la matière contrairement au plateau inférieure (Section II.2). Le circuit de refroidissement dans le moule permet de compenser l'inertie thermique de la partie mobile située entre la matière et le plateau supérieur. Ainsi, la circulation d'eau dans cette partie mobile du moule et le plateau supérieur de la presse est

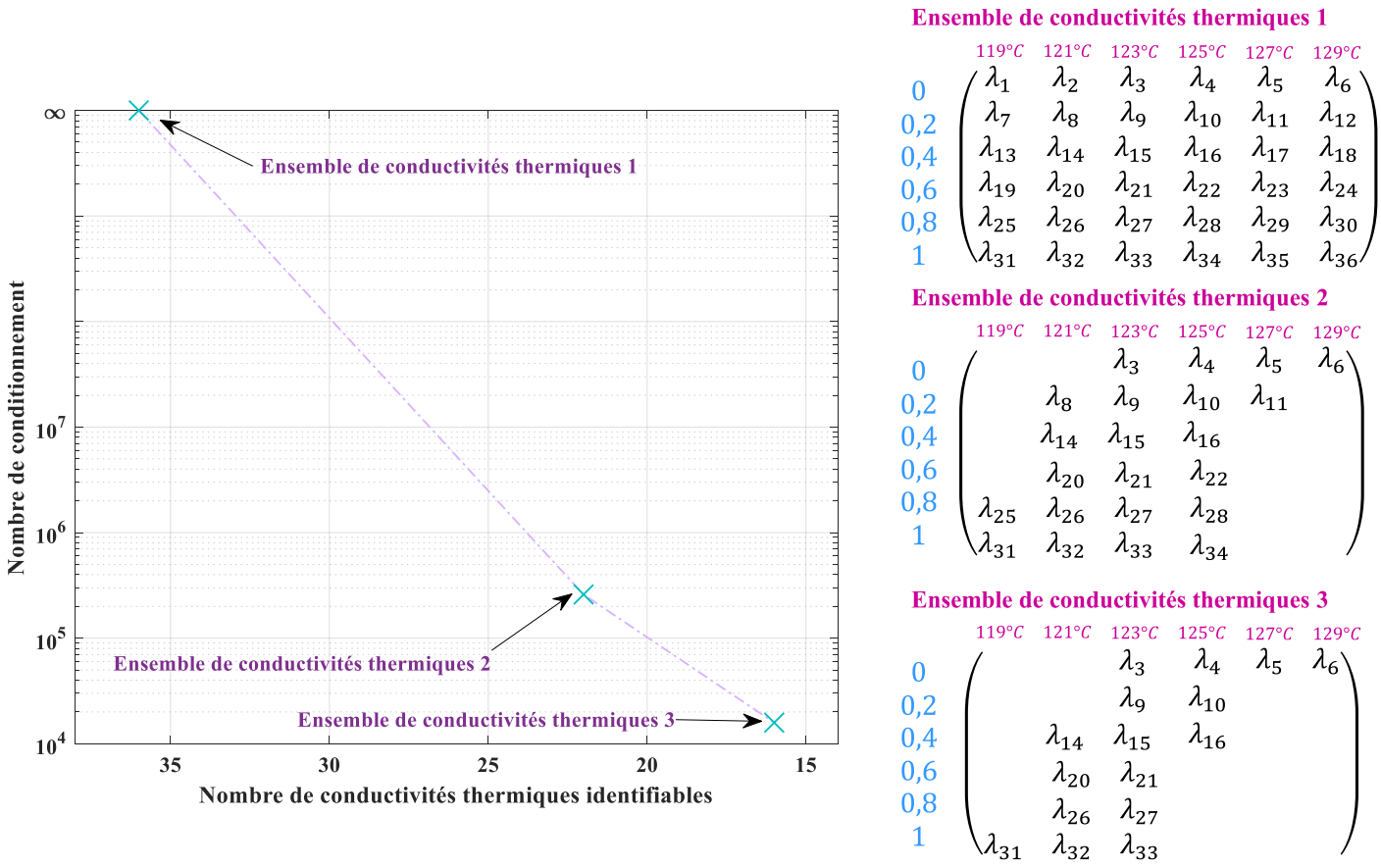


FIGURE III.11 – Nombre de conditionnement des 4 modes de refroidissement

équivalent au refroidissement par eau dans le plateau inférieur. Il en est de même pour une circulation d'air dans le moule et les deux plateaux de la presse. Il est cependant remarqué que les nombres de conditionnement de ces deux mesures ne sont pas du même ordre. Il en est de même pour les modes 3 et 4 qui sont asymétriques. Alors, on conclu que la symétrie des circuits de refroidissement n'est pas un critère décisif de la conception expérimentale. En outre, les vitesses de refroidissement des modes 1 et 3 sont du même ordre de grandeur et il en est de même pour les vitesses de refroidissement des modes 2 et 4. Toutefois, les vitesses de refroidissement des modes 1 et 3 sont supérieurs à celles des modes 2 et 4. On constate alors que le nombre de conditionnement diminue pour des vitesses de refroidissement élevées. Cette observation signifie que les vitesses de refroidissement élevées sont plus convenables que les faibles vitesses pour la résolution du problème inverse. En effet, on observe sur la Figure III.13 que la cristallisation est clairement détectable pour chacun des modes 1 et 3 alors qu'aucun signal n'apparaît au niveau des modes 2 et 4. Il est alors déduit que le plateau de température correspondant à la cristallisation ne doit pas être dilué pour assurer une bonne sensibilité de la température aux conductivités thermiques. On note cependant qu'il n'est pas possible de déterminer à partir d'une étude numérique le mode de refroidissement convenable à notre application. La réponse thermique du polymère est dépendante de sa conductivité thermique et de son évolution en cours de cristallisation. Il est alors envisagé de tester plusieurs combinaisons de cycles de refroidissement afin d'observer pour quels modes la

cristallisation du polymère est perceptible. Ainsi, plusieurs essais de refroidissement sont réalisés dans les chapitres suivants dans le but d'acquérir des mesures de température adéquates à l'identification de la conductivité des matériaux étudiés.

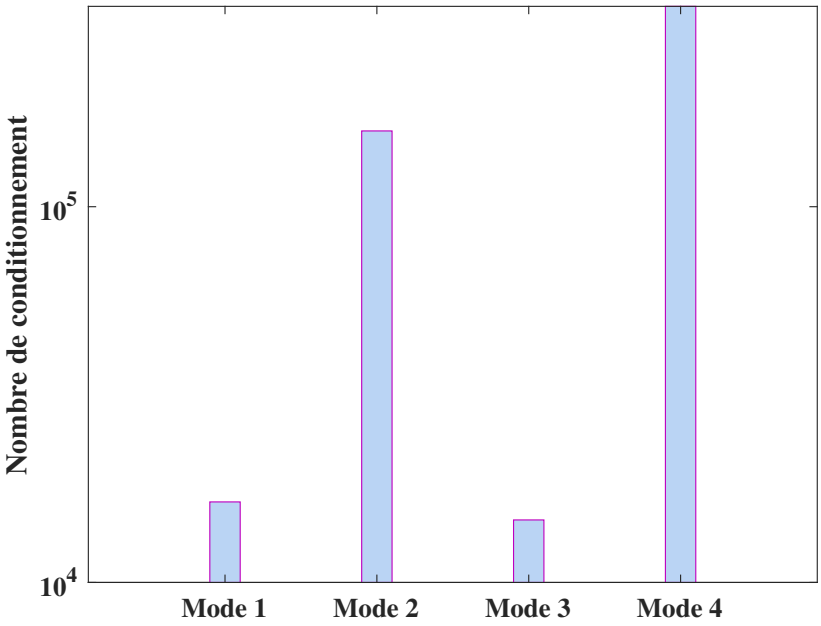


FIGURE III.12 – Évolution du nombre de conditionnement en fonction de l'ensemble des conductivités thermiques identifiables

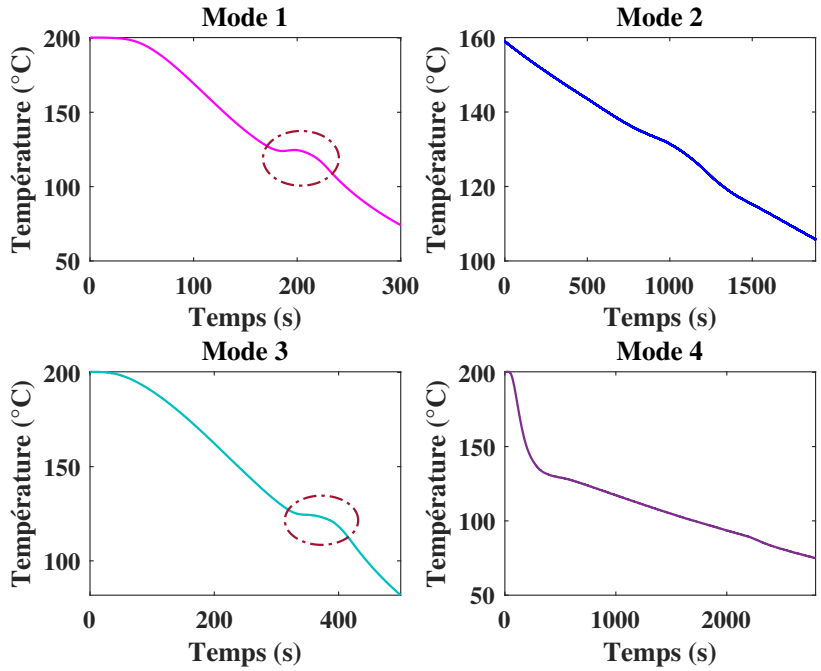


FIGURE III.13 – Évolution de la température au centre calculée pour chacun des modes de refroidissement

III.5.3 Discrétisation de la matrice de conductivité dépendamment de la température et de la cristallinité relative

Il a été démontré dans la partie précédente que la conception expérimentale a un impact incontournable sur les résultats de la méthode inverse. En effet, le choix des vitesses de refroidissement détermine la zone identifiable de la matrice de conductivité. Cependant, la discrétisation de la matrice a également un impact majeur sur l'ensemble des composants auxquels la température est sensible. Dans le but d'évaluer l'effet de la discrétisation sur l'identification, quatre maillages différents de la matrice de conductivité sont adoptés pour le mode de refroidissement 3 (Tableau III.4). La Figure III.14 montre les pourcentages d'erreur, des conductivités identifiables, calculés à partie des matrices de variance-covariance.

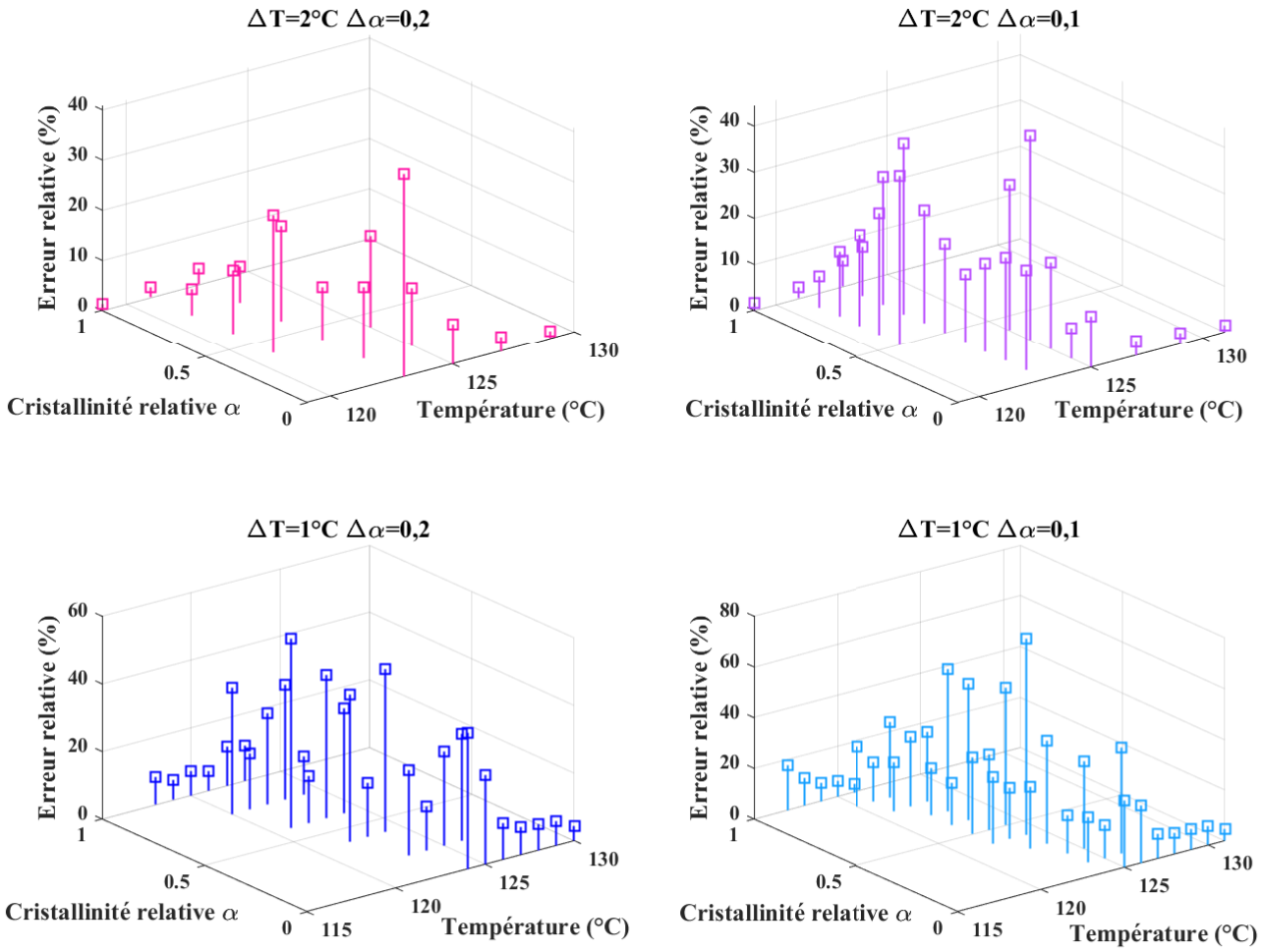


FIGURE III.14 – Pourcentages d'erreur sur les conductivités identifiables pour différentes discrétisations de la matrice de conductivité thermique

Il est remarqué que plus la discrétisation de la matrice est fine, plus le nombre de paramètres identifiables augmente. Néanmoins, le raffinement du maillage mène à l'augmentation du niveau d'erreur étant donné que la sensibilité de la température aux conductivités de la matrice

diminue. En effet, pour une discrétisation de la température de $\Delta T = 2$°C, le fait de diminuer la discrétisation de la cristallinité relative $\Delta\alpha$ de 0,2 à 0,1 amplifie les erreurs relatives. Il en est de même pour le cas où la discrétisation de la température est de $\Delta T = 1$°C. De plus, l'augmentation du nombre de paramètres à identifier amplifie le temps de calcul dépendamment de l'algorithme d'optimisation adopté. Ainsi, une discrétisation de température de $2°C$ et de cristallinité relative de 0,2 semble être la plus adéquate pour identifier avec précision un ensemble des paramètres représentatifs de la variation de la conductivité thermique en fonction de T et α.

De plus, le nombre de conditionnement est calculé pour chaque cas de discrétisation de la matrice de conductivité thermique comme montré sur la Figure III.15. En effet, il est remarqué que le nombre de conditionnement est dépendant des discrétisations de température et de cristallinité relative adoptées. Il est alors trouvé que le conditionnement de la matrice d'informations est réduit pour une discrétisation de $\Delta T = 0,2$°C et $\Delta\alpha = 0,2$ par rapport aux autres cas. Alors, il est encore une fois prouvé que cette discrétisation est la plus adéquate pour la résolution du problème inverse.

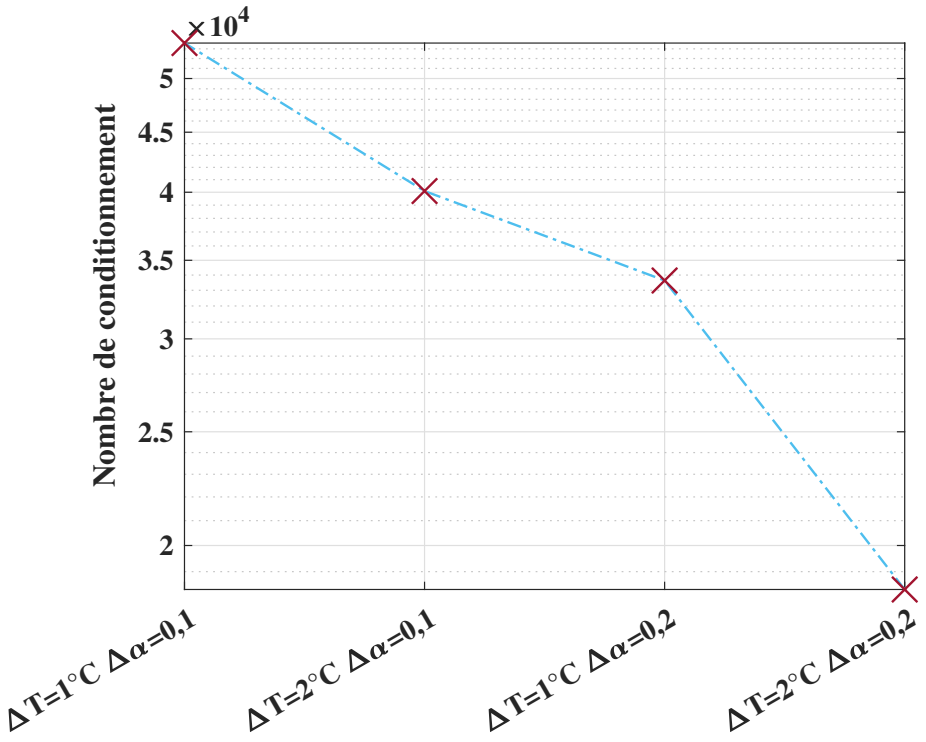


FIGURE III.15 – Nombre de conditionnement pour différentes discrétisations de la matrice de conductivité thermique

III.6 Validation de la méthode d'identification

La validation de la méthode d'identification est réalisée pour vérifier la faisabilité de cette dernière ainsi que la robustesse de l'algorithme d'optimisation. Cette stratégie, connue également sous le nom de crime inverse, ne constitue aucune validation du modèle direct [229]. Ce test de performance de l'algorithme d'optimisation constitue une étape préliminaire à l'application de la méthode inverse.

III.6.1 Principe de validation de la méthode d'identification

Cette méthode a recours deux fois au même modèle théorique (analytique ou numérique) comme présenté sur la Figure III.16. En premier lieu, on génère des données numériques à partir des paramètres pré-définis. Ces résultats sont ensuite utilisés en tant que données synthétiques en leur ajoutant des bruits représentatifs des bruits de mesures expérimentaux. Cette technique aide à calibrer les paramètres des algorithmes d'optimisation et permet de comparer l'efficacité des différentes méthodes de minimisation. Elle constitue une validation préalable de la stratégie d'identification, mais ne permet pas de détecter des erreurs au niveau du modèle direct ou d'une représentation erronée de l'expérience. De ce fait, une estimation correcte des paramètres à partir des signaux synthétiques ne garantie pas le succès de l'identification expérimentale.

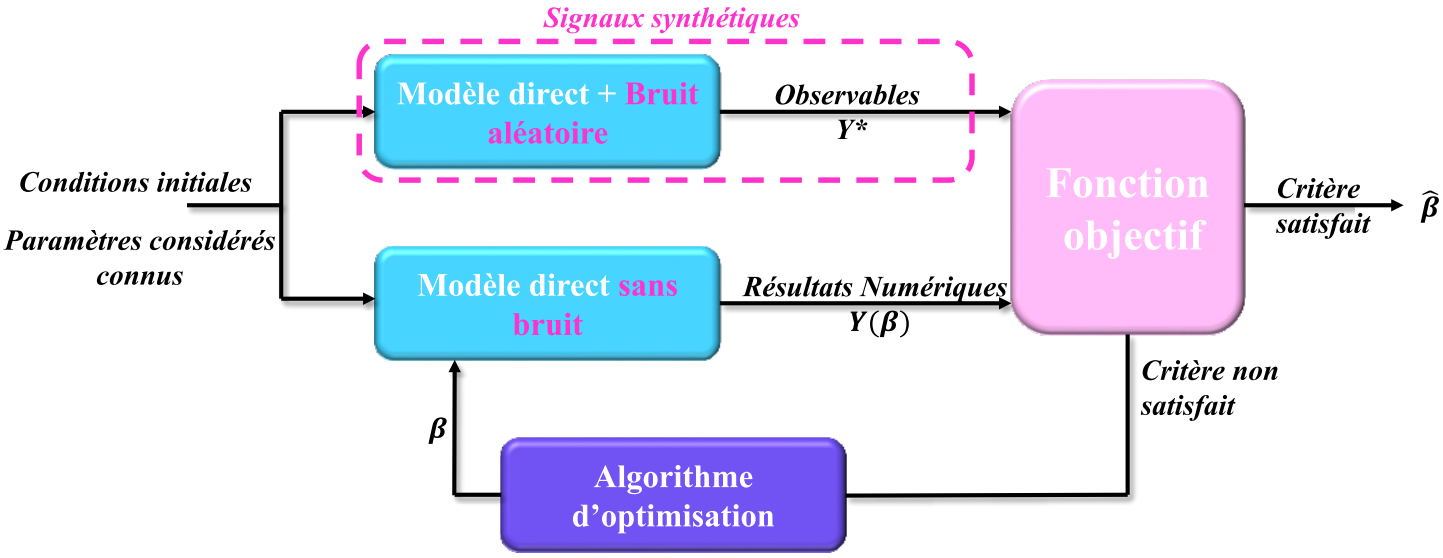


FIGURE III.16 – Principe de la validation de la méthode d'identification

III.6.2 Estimation du bruit de mesure

Dans le but de reproduire des mesures de température proches de l'expérience, un bruit de mesure est ajouté aux résultats numériques. L'intensité du bruit est déduite d'une analyse statistique des mesures expérimentales de température réalisées à l'aide du moule instrumenté utilisé (Section II.2). Les mesures originales de température enregistrées à l'aide d'un thermocouple de type K sont lissées à l'aide de l'algorithme de Savitsky-Golay [230]. La différence entre le signal original et le signal lissé permet d'estimer le bruit de mesure. A partir de cette observation expérimentale, on retrouve la moyenne et l'écart type du signal de bruit : $\mu = -2,7082 \times 10^{-6}$°C, $\sigma = 0,0252$°C. Un signal de bruit est alors généré par une distribution Gaussienne aléatoire comme montrée sur la Figure III.17.

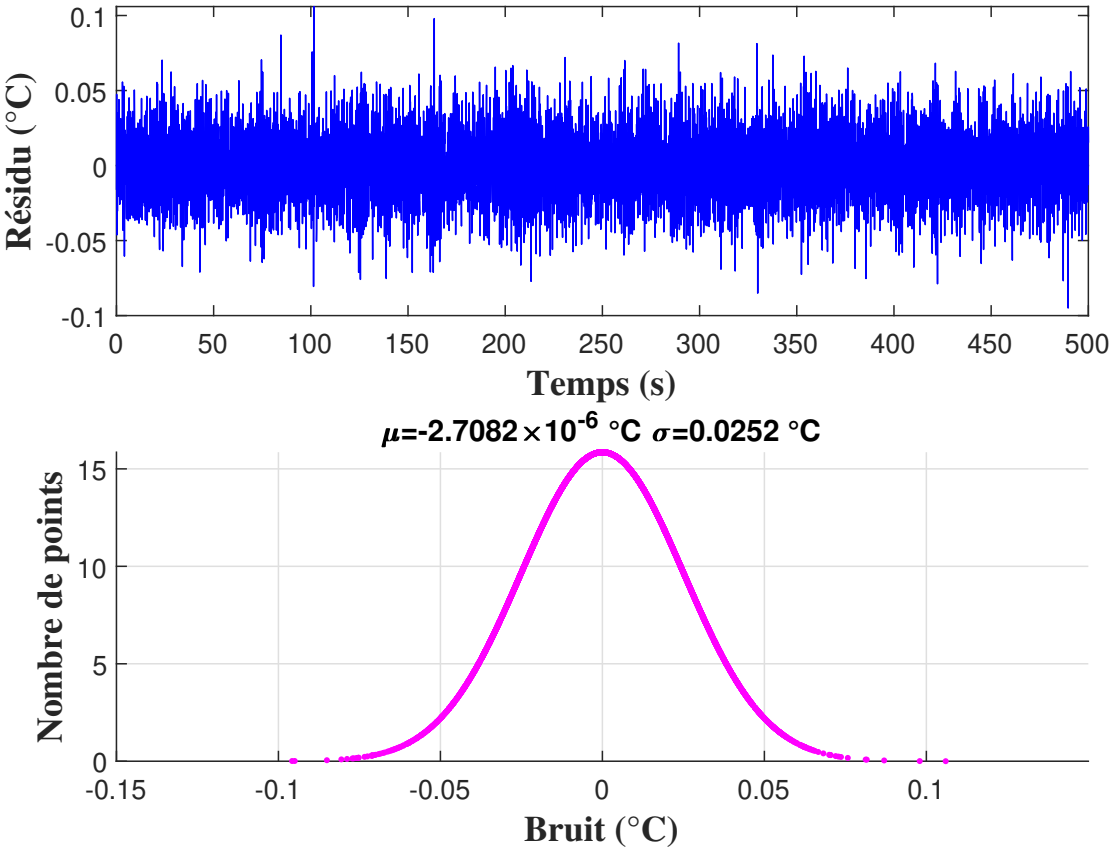


FIGURE III.17 – Distribution Gaussienne du bruit sur la mesure de la température

III.6.3 Sélection de la méthode d'estimation adéquate

Dans cette section, plusieurs algorithmes d'optimisation sont proposées afin de sélectionner la méthode d'identification la plus pertinente. Le modèle numérique ainsi développé est utilisé pour générer le signal de température qui est bruité par un bruit de forme gaussienne aléatoire d'écart-type $\sigma_{Bruit} = 0,025$°C conformément au bruit expérimental mesuré (Section III.6.2). Les fonctions des propriétés thermophysiques utilisées sont toujours celles qui sont listées dans le Tableau III.1. La cinétique de cristallisation est connue et implémentée dans le modèle numérique. D'après l'étude de sensibilité réalisée par rapport à la discrétisation de la matrice de conductivité (Section III.5.3), la discrétisation de la température adoptée est de $\Delta T = 2$°C et celle de la cristallinité relative de $\Delta\alpha = 0,2$. On note également que la matrice de conductivité thermique est considérée uniforme sur tous les points de l'épaisseur. Il est alors observé si la reconstruction du profil de température au point de mesure est apte à identifier les conductivités thermiques sur les autres points. Afin d'évaluer la robustesse de chacun des algorithmes d'optimisation proposés, l'évolution de la conductivité thermique effective durant la cristallisation est calculée et comparée avec le profil original utilisé pour la génération des données synthétiques.

III.6.3.1 Résolution de la méthode inverse par un algorithme génétique

Le problème thermique, prenant en compte la transformation de la matière, est non-linéaire et complexe. La résolution de la méthode inverse impose l'identification d'un grand nombre de paramètres inconnus. Un algorithme stochastique apte à manipuler un grand nombre de paramètre a été envisagé pour réaliser l'identification (Section I.7.4.2). L'avantage principal des algorithmes méta-heuristiques est leur aspect aléatoire qui évite d'être piégé dans un optimum local. Étant donné que les inconnues de la matrice de conductivité n'ont pas toutes un effet sensible sur l'observable expérimental, les algorithmes stochastiques, de l'ordre zéro, sont adéquats pour l'estimation des paramètres inconnus. Les valeurs des paramètres de l'algorithme génétique sont regroupés dans le Tableau III.5.

Tableau III.5 – Valeurs des paramètres de l'algorithme génétique

Paramètres	Valeurs
Nombre d'individus de la population	20
Nombre maximal de génération	5000
Limite de la fonction objectif	0,025°C
Tolérance sur la fonction objectif	10^{-8}°C
Borne supérieure de la conductivité thermique	0,3 $W/(m.K)$
Borne inférieure de la conductivité thermique	0,1 $W/(m.K)$

Une première identification est réalisée à l'aide de l'algorithme génétique et le critère d'arrêt du calcul est fixé à l'écart-type du bruit de mesure qui est de 0,025°C. On rappelle que la dépendance de la conductivité thermique à la cristallinité relative α est considérée linéaire dans cette étude numérique. Il est ici envisagé de confirmer la conservation du "vrai" profil évolutionnaire de la conductivité par l'algorithme proposé. Pour cela, les évolutions de température et de cristallinité relative sont simulées sur tous les noeuds dans le polymère thermoplastique à l'aide des valeurs de conductivité identifiées par l'algorithme génétique. Une double interpolation linéaire dépendante de T et α est réalisée pour calculer la valeur de la conductivité thermique correspondante à chaque noeud. Par conséquent, la conductivité thermique, dépendante des deux champs couplés, est retrouvée sur tous les points discrétisés de l'épaisseur. On note que l'épaisseur de polypropylène est discrétisé en 36 noeuds et que le thermocouple est situé au noeud 16. La fonction objectif est alors calculée à partir du profil de température calculé sur ce point (Section III.2) . Pour plus de clarté, les comparaisons sont représentées sur 12 points également espacés et couvrant la totalité de l'épaisseur (Figure III.18). Il est constaté que les différences relatives sont de l'ordre de $\pm 20\%$ et que les profils n'ont pas une évolution linéaire conformément au profil original. Il en découle que l'algorithme génétique n'est pas apte à converger vers une solution optimale au problème. On conclut que l'aspect stochastique de l'algorithme génétique permet de gérer la complexité du problème non-linéaire mais il n'est pas capable de reproduire l'évolution originale de la conductivité thermique en fonction de la cristallinité relative.

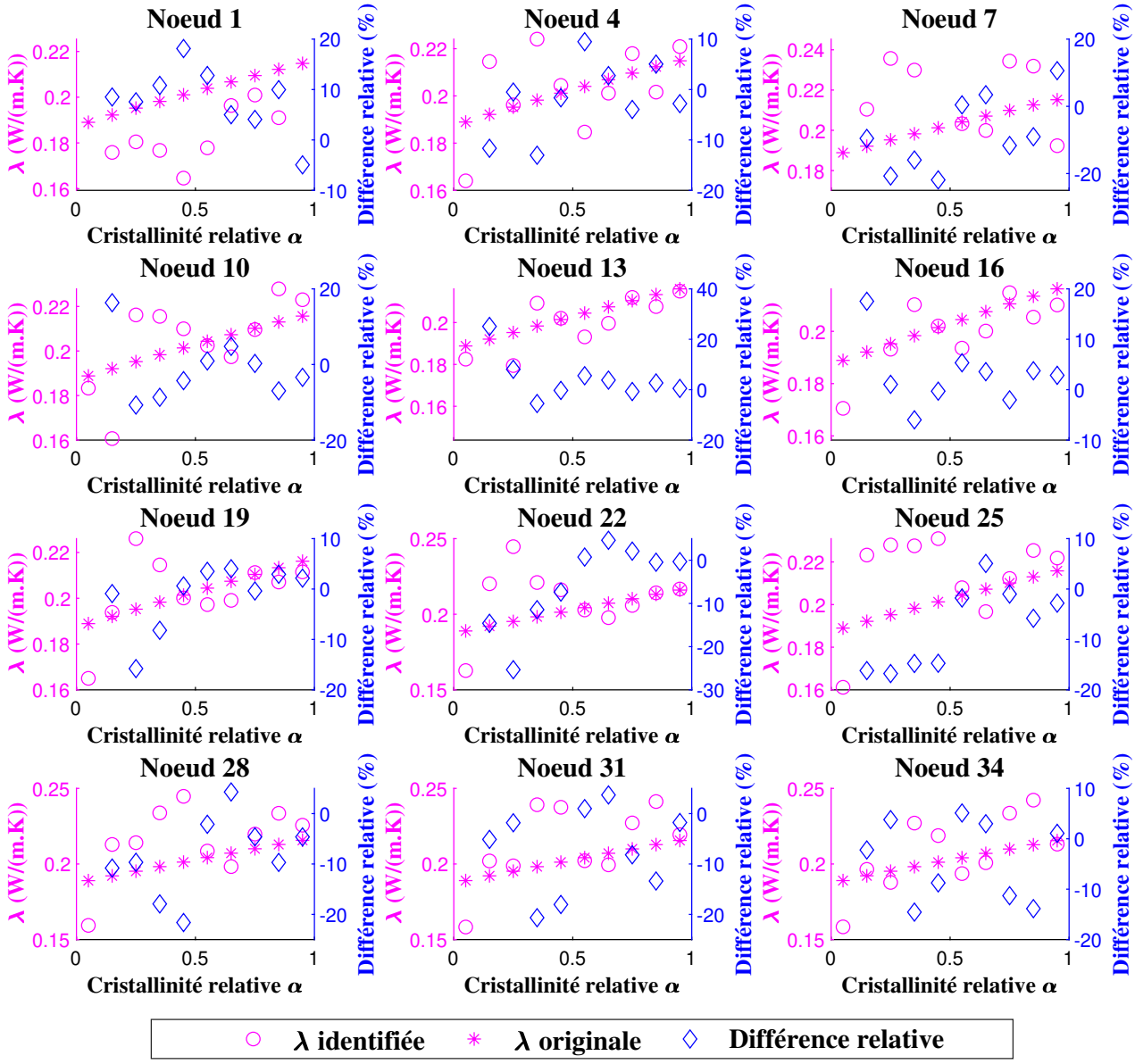


FIGURE III.18 – Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié par GA

III.6.3.2 Résolution de la méthode inverse par la méthode du point-intérieur

Un algorithme de type déterministe est proposé pour la résolution du problème inverse non-linéaire. La méthode du point intérieur, définie dans le premier chapitre (Section I.7.4.1), est adoptée pour son aptitude à résoudre les problèmes ayant un grand nombre d'inconnues [115] [231]. Il est rappelé que cette méthode est basée sur la méthode de Newton alors que la méthode du gradient conjugué est utilisée lorsque le problème n'est pas localement convexe. La méthode du gradient conjugué est une méthode robuste du premier ordre apte à résoudre des problèmes non-linéaires alors que la méthode de Newton est un algorithme du second ordre. Cette méthode nécessite l'inversion de la matrice Hessienne qui risque d'être singulière

étant donné que le problème est sur-dimensionné. L'algorithme BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), dédiée à l'approximation de la matrice Hessienne et de son inverse, est alors utilisé pour surmonter la contrainte de la matrice Hessienne semi-définie positive [232] [233] [234] [235]. Rappelons qu'une matrice semi-définie positive n'est pas inversible si elle est singulière, autrement dit si elle possède une ou plusieurs valeurs propres nulles. Contrairement à la matrice définie positive qui est toujours inversible étant donné qu'elle ne possède pas de valeurs propres nulles. Les valeurs des paramètres de la méthode du point-intérieur sont listés dans le Tableau III.6.

TABLEAU III.6 – Valeurs des paramètres de la méthode du point-intérieur

Paramètres	Valeurs
Tolérance sur la longueur de pas	10^{-6} $W/(m.K)$
Nombre maximal d'évaluation de la fonction objectif	50000
Limite de la fonction objectif	0,025°C
Borne supérieure de la conductivité thermique	0,3 $W/(m.K)$
Borne inférieure de la conductivité thermique	0,1 $W/(m.K)$

Un calcul d'identification est alors réalisée en utilisant cette méthode déterministe. Les valeurs initiales des conductivités thermiques implémentées dans l'algorithme déterministe sont de 0,2 $W/(m.K)$ pour tous les niveaux de température et de cristallinité relative. Les profils de conductivité thermique retrouvés en fonction de cristallinité relative sont alors comparés avec le profil "vrai" comme montré sur la Figure III.19. Il est alors remarqué que l'évolution de la conductivité thermique est estimée avec une erreur relative qui ne dépasse pas $\pm 10\%$ au point d'identification et aux noeuds voisins. Cet algorithme a prouvé d'être largement plus efficace que l'algorithme génétique. Toutefois, le profil linéaire n'est par reproduit et le pourcentage d'erreur augmente plus on s'éloigne du point d'identification et atteint une valeur de $\pm 20\%$. On envisage alors de tester un troisième algorithme hybride qui combine l'algorithme stochastique avec la méthode déterministe.

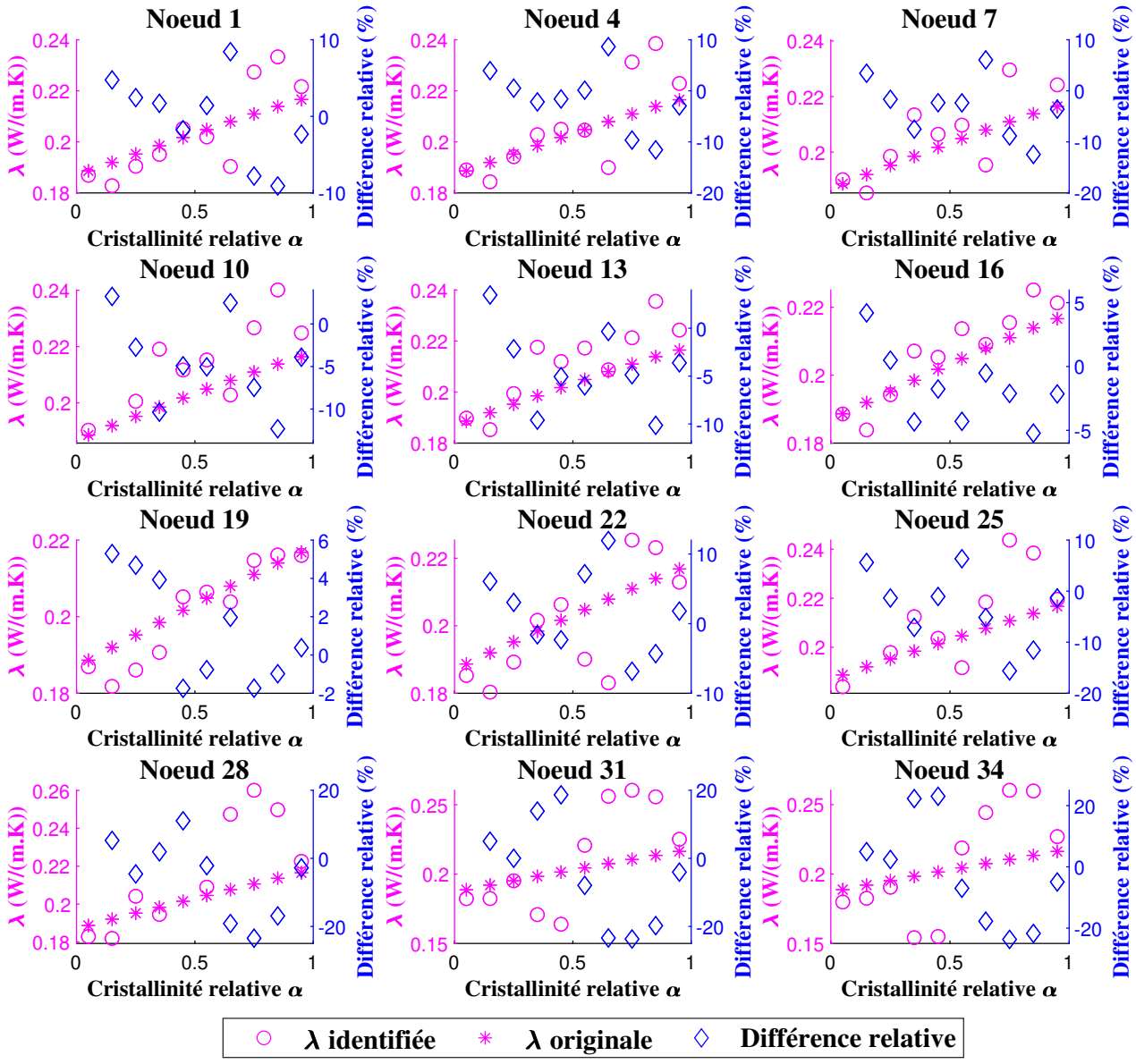


FIGURE III.19 – Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié par la méthode du point intérieur sur différents point du maillage

III.6.3.3 Résolution de la méthode inverse par un algorithme d'optimisation hybride

Il a été montré, d'une part, que les différences relatives associées à l'algorithme génétique sont de l'ordre de ±20% et que les profils n'ont pas une évolution linéaire conformément au profil original (Figure III.18). D'autre part, la méthode du point-intérieur permet de reconstruire avec plus de précision le profil de variation de la conductivité thermique. En effet, l'erreur relative au noeud 16 a été réduite à ±5% (Figure III.19). Cependant, l'exactitude de l'identification diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne du point d'identification. Il a été ainsi proposé de coupler les deux algorithmes. Cette combinaison consiste à implémenter les résul-

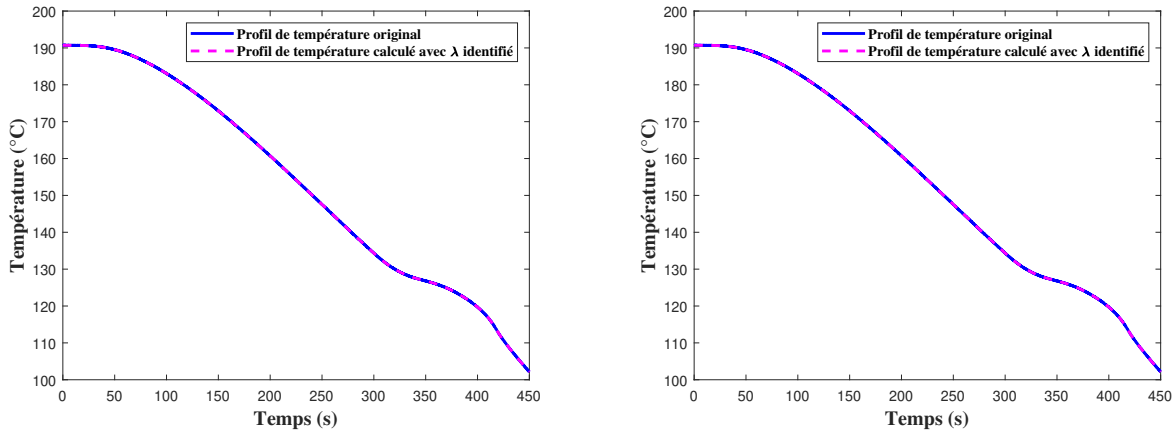
tats de la méthode stochastique en tant que valeurs initiales dans la méthode déterministe. L'algorithme méta-heuristique a ainsi comme rôle de converger vers le domaine du minimum global et le minimum local est par la suite calculé par la méthode déterministe.

Les deux algorithmes méta-heuristiques proposés pour cette étude sont l'optimisation par essaim de particules (PSO) et l'algorithme génétique (GA) qui sont largement utilisés pour la résolution de problèmes de transfert thermique (Section I.7.4.2). Chacune des ces deux méthodes est couplée avec la méthode du point-intérieur. Les résultats des deux techniques d'identification sont comparés afin de déterminer la technique la plus convenable et robuste. Les évolutions de conductivité obtenues sont également comparées avec les résultats des calculs précédents pour souligner l'efficacité de l'algorithme hybride. Les valeurs des paramètres des algorithmes d'optimisation utilisés sont regroupés dans les Tableaux III.5, III.6 et III.7.

Tableau III.7 – Valeurs des paramètres de l'algorithme d'optimisation par essaim de particules

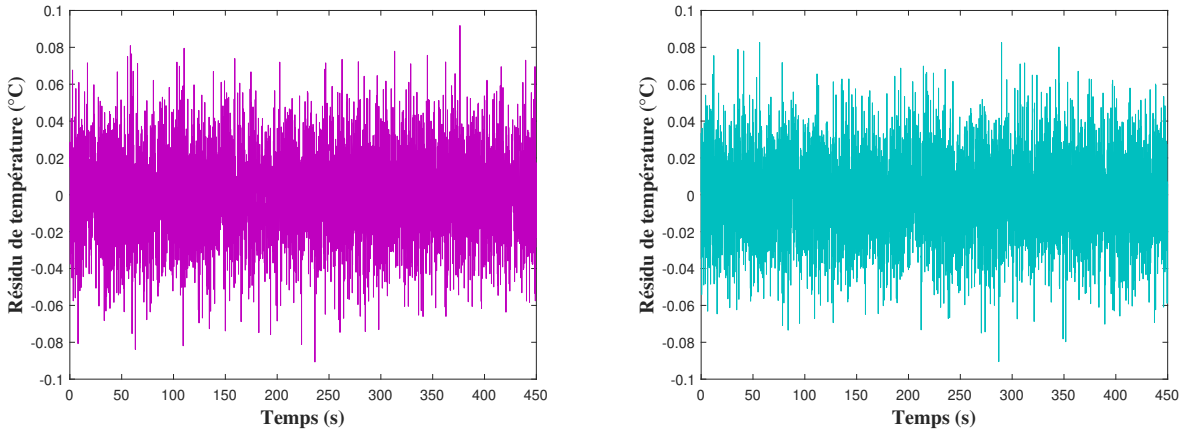
Paramètres	Valeurs
Nombre de particules de l'essaim	20
Nombre maximal d'itérations	5000
Limite de la fonction objectif	0,03°C
Tolérance sur la fonction objectif	10^{-8}°C
Borne supérieure de la conductivité thermique	0,3 $W/(m.K)$
Borne inférieure de la conductivité thermique	0,1 $W/(m.K)$

L'identification est alors réalisée à l'aide des deux algorithmes d'optimisation hybrides. Le profil de température reconstruit au point de mesure est comparé avec le profil simulé à l'aide des valeurs "vraies" de la conductivité thermique (Figures III.20a et III.20b). On retrouve les résidus de température associés à chacune des identifications (Figures III.21a et III.21b) ainsi que leurs écarts-type de 0,0252°C et 0,0246°C respectivement pour le PSO couplé avec la méthode du point intérieur et le GA couplé avec la méthode du point intérieur. Le critère d'arrêt du calcul, fixé à l'écart-type du bruit de mesure qui est de 0,025°C, a été satisfait par les deux algorithmes d'optimisation. Dans le but d'évaluer l'efficacité des deux méthodes d'identification, les erreurs relatives sur les valeurs identifiées de la matrice de conductivité, en cours de cristallisation, sont regroupées dans les Tableaux III.8 et III.9. Il est observé que les valeurs identifiées par le GA couplé avec la méthode du point intérieur sont plus précises que celle trouvées par le PSO couplé avec la méthode du point intérieur.



(a) (b)

FIGURE III.20 – Comparaison du profil de température au point de mesure suite à l'identification à l'aide des deux algorithmes d'optimisation hybrides : (a) PSO couplé avec la méthode du point intérieur (b) GA couplé avec la méthode du point intérieur



(a) (b)

FIGURE III.21 – Résidus de température au centre suite à l'identification par les deux algorithmes d'optimisation hybrides : (a) PSO couplé avec la méthode du point intérieur (b) GA couplé avec la méthode du point intérieur

Tableau III.8 – Pourcentages d'erreur sur les conductivités identifiées, en cours de cristallisation, par le PSO couplé avec la méthode du point intérieur

α / T ($°C$)	119	121	123	125	127	129	131
0				-6,18%	3,07%	-1,26%	1,54%
0.2			7,34%	-3,89%	6,37%	-1,82%	
0.4			3,90%	-8,36%	11,40%		
0.6			-13,40%	-0,58%			
0.8		6,57%	15%	-8,98%			
1	-1,14%	2,53%	-5,41%				

Tableau III.9 – Pourcentages d'erreur sur les conductivités identifiées, en cours de cristallisation, par le GA couplé avec la méthode du point intérieur

α / T ($°C$)	119	121	123	125	127	129	131
0				-0,87%	-0,76%	0,91%	1,06%
0.2			-3,23%	-1,39%	2%	-2,3%	
0.4			-2,68%	-0,39%	2,34%		
0.6			0,76%	1,60%			
0.8		4,44%	-3,51%	2,23%			
1	-0,54%	1,98%	2,28%				

Il est envisagé de confirmer la conservation du "vrai" profil évolutionnaire de la conductivité par les deux algorithmes proposés. Les comparaisons associées avec les différences relatives de conductivité sont représentées sur les Figures III.22 et III.23. En premier lieu, on remarque que les résultats des algorithmes hybrides sont plus exactes que ceux de l'algorithme génétique et de la méthode du point intérieure utilisés séparément. Il est également observé que les différences relatives correspondantes à l'algorithme GA couplé avec la méthode du point intérieur sont inférieures à celles du PSO couplé avec la méthode du point intérieur. En outre, la variation linéaire de la conductivité est conservée sur la majorité des noeuds par le GA alors que l'aspect linéaire est manifesté uniquement sur le noeud 16 par le PSO. Le profil de conductivité correspondant au noeud 16, retrouvé par les deux algorithmes, est le plus exacte étant donné que l'identification est basée sur la reconstruction de l'évolution de la température sur ce point. Les différences relatives du PSO couplé avec la méthode du point intérieur peuvent atteindre jusqu'à $\pm 10\%$ alors que la différence relative maximale du GA couplé avec la méthode du point intérieur reste inférieure à $\pm 5\%$. Cette différence est observée sur les points proches des extrémités (noeuds 1, 4, 31 et 34) due au gradient thermique. En effet, la vitesse de refroidissement n'est pas uniforme dans l'épaisseur d'où un décalage de la transformation entre les différents points. Autrement dit, la cristallisation n'a pas lieu sur les mêmes marges de température ce qui signifie que les combinaisons de température et de cristallinité relative ne sont pas similaires sur tous les points. Il en résulte que la matrice de conductivité, identifiée à partir du profil de température d'un certain point (noeud 16 dans ce cas), devient moins adapté quand on s'éloigne du point d'identification. Alors, l'hypothèse de l'uniformité de la matrice de conductivité thermique sur tous les points de l'épaisseur est

moins conforme. En outre, l'amplification de l'erreur relative sur les points proches de la peau est constatée pour les autres algorithmes testés. Cependant, la marge d'erreur correspondante au GA couplé avec la méthode du point-intérieur est la plus faible.

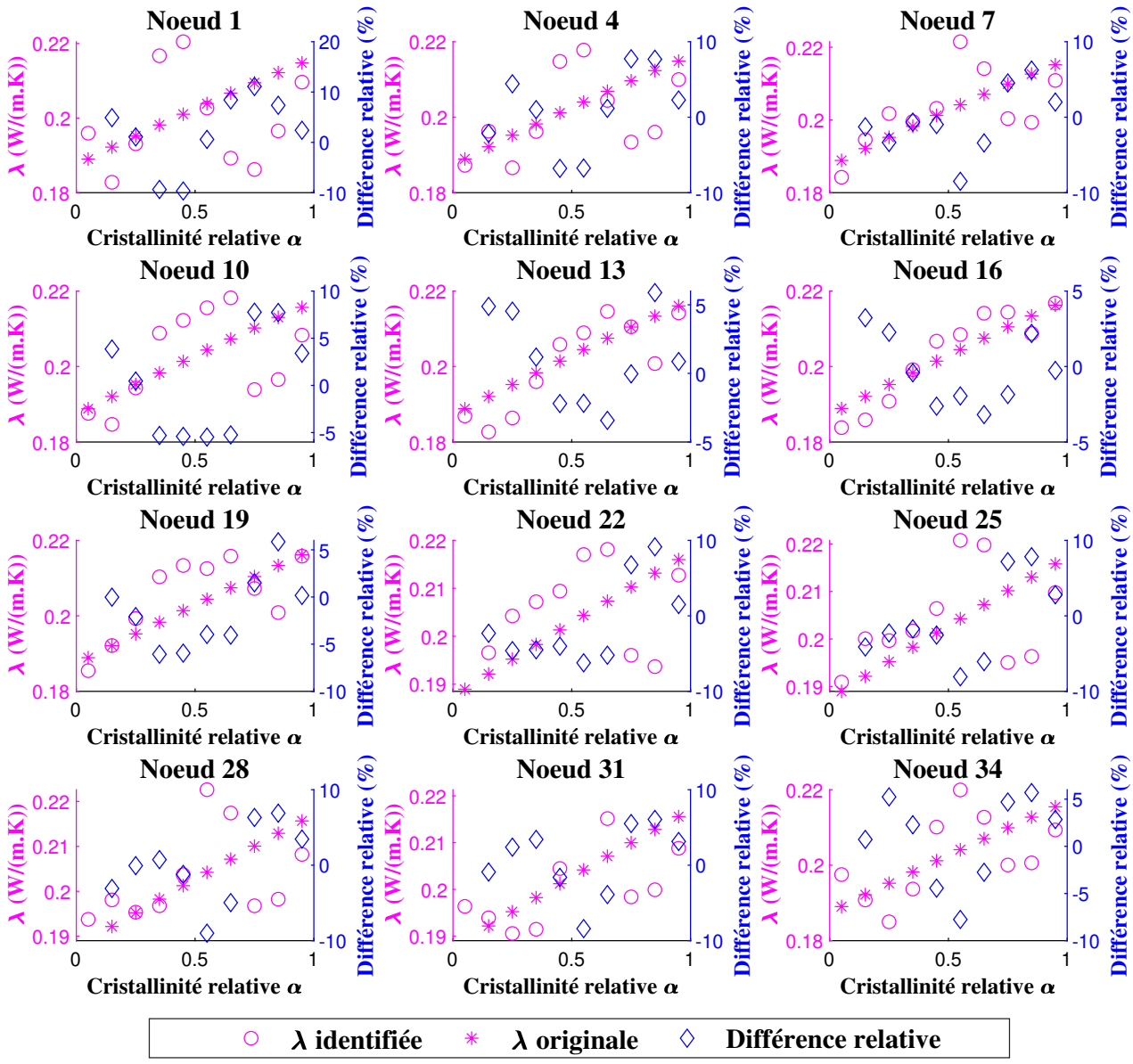


FIGURE III.22 – Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié par PSO couplé avec la méthode du point intérieur sur différents point du maillage

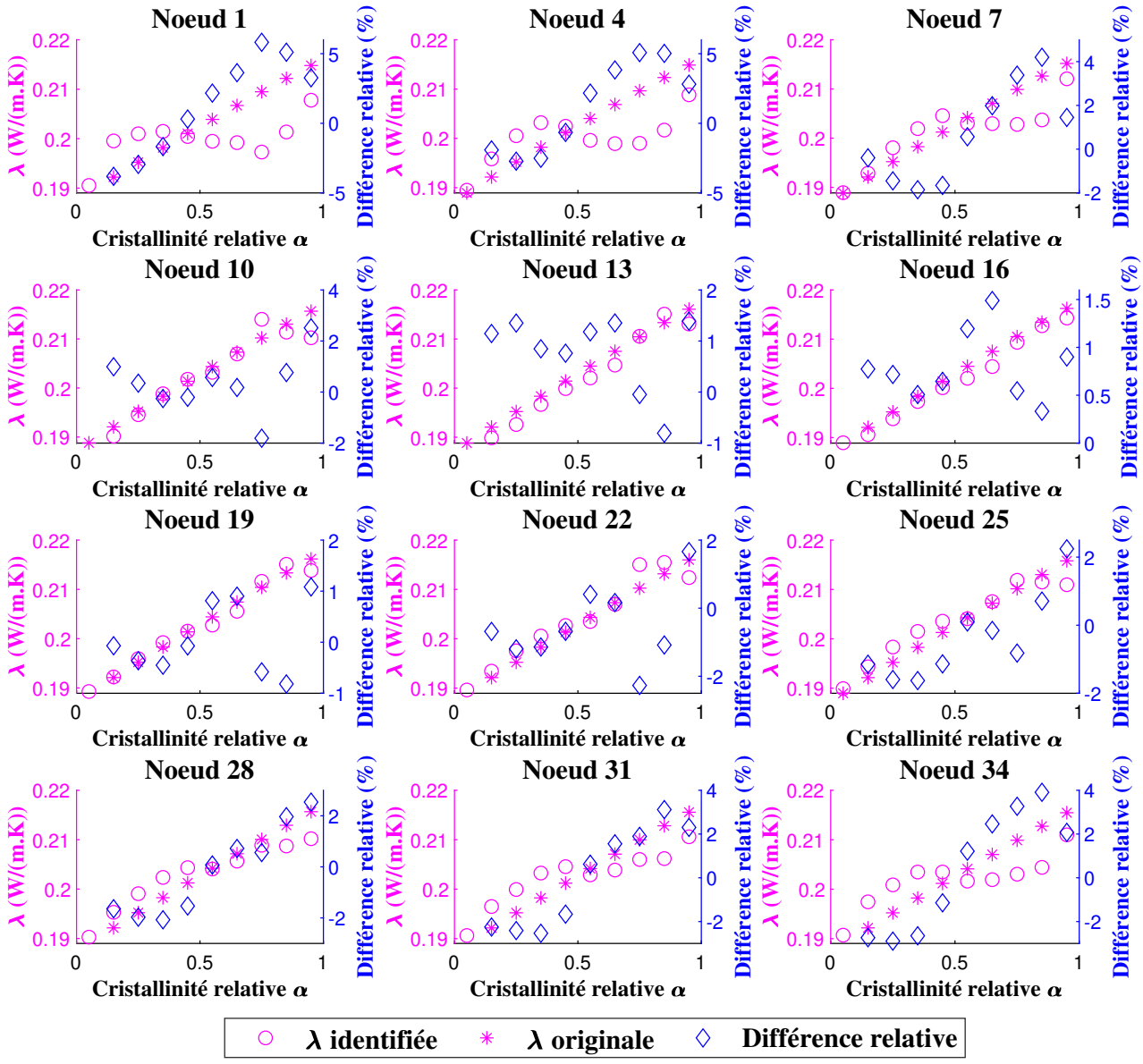


FIGURE III.23 – Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié par GA couplé avec la méthode du point intérieur sur différents point du maillage

On déduit alors à partir de ces observations que la méthode déterministe succédant à l'algorithme stochastiques est indispensable pour converger vers une solution optimale au problème. En effet, l'aspect stochastique de l'algorithme génétique permet de gérer la complexité du problème non-linéaire dont le nombre d'inconnues est élevé. Il fournit alors des valeurs initiales à la méthode du point intérieur qui est apte à converger vers le minimum local dans le domaine du minimum global. De plus, l'identification à partir de l'algorithme génétique couplé avec la méthode du point intérieur est plus efficace que l'optimisation par essaim de particules couplé avec le déterministe. Cet algorithme sera donc adopté dans la suite de cette étude.

III.7 Effet de la vitesse de refroidissement sur l'identification

Comme présenté dans la Section III.5.2, la vitesse de refroidissement a un impact primordial sur la faisabilité de l'identification. Les calculs de la Section III.6.3 sont réalisés à une vitesse moyenne de refroidissement de 12,4 $°C/min$. On vise à analyser la qualité de l'identification pour une vitesse de refroidissement plus élevée. Ainsi, une identification numérique de la conductivité thermique pour une vitesse de refroidissement de 25 $°C/min$ est effectuée. Les profils de conductivité thermique reconstruits sur les différents points de l'épaisseur sont présentés sur la Figure III.24.

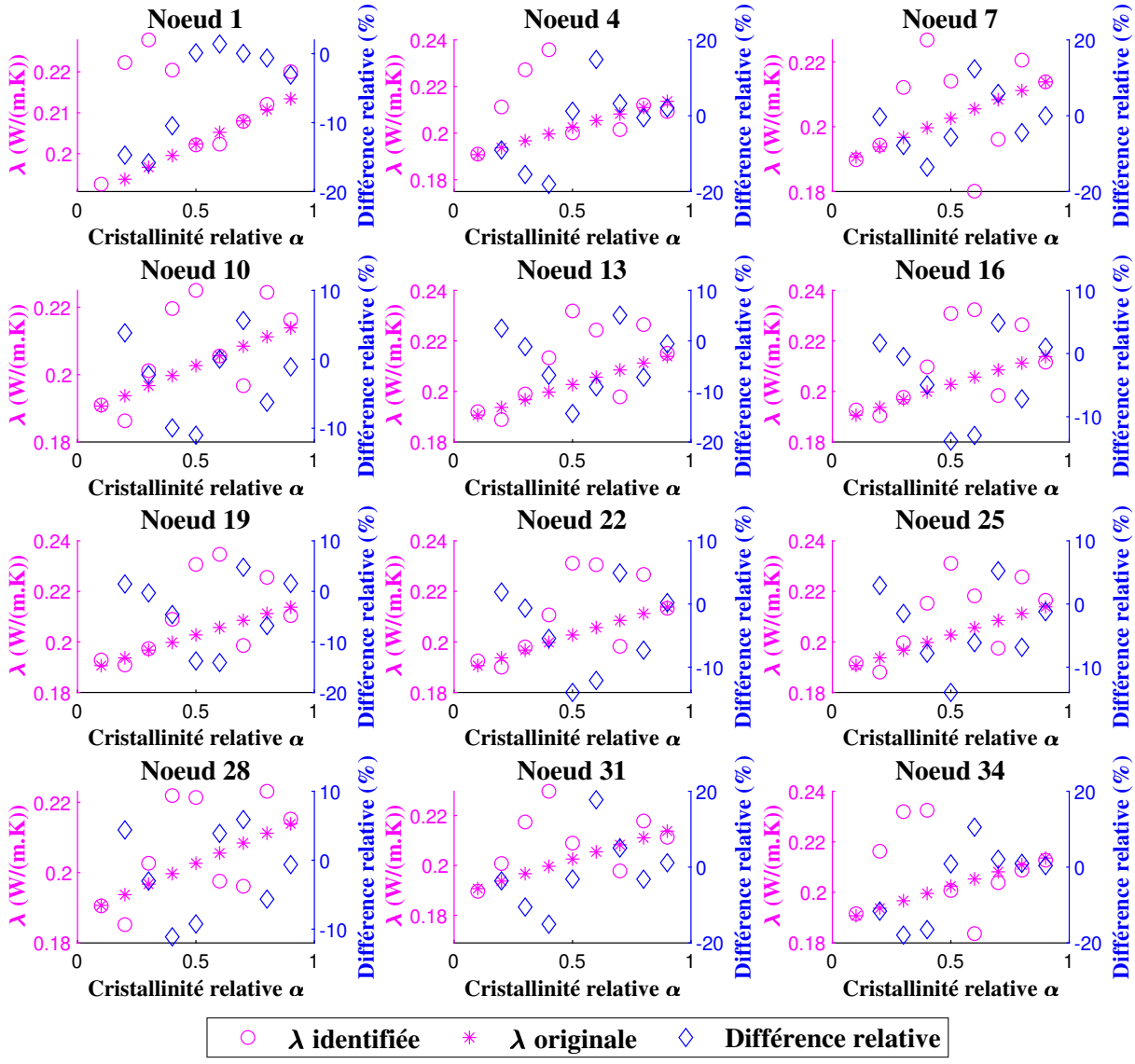


FIGURE III.24 – Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié sur différents point du maillage pour une vitesse moyenne de refroidissement de 25 $°C/min$

L'erreur d'identification au niveau du point d'identification (noeud 16) et de son voisinage est comprise entre -20% et 10%. Malgré le fait que le profil que le calcul d'identification a convergé et que le critère d'arrêt est satisfait, les erreurs sur les conductivités thermiques identifiées sont importantes et le profil d'évolution linéaire n'est pas reproduit. Cette constatation souligne le fait qu'une vitesse élevée n'est pas adéquate à l'identification. En effet, la vitesse de refroidissement doit être assez élevée pour percevoir la cristallisation mais une une vitesse excessive rique de réduire la sensibilité de la température par rapport aux conductivités thermiques inconnues. Ce même calcul d'identification a été répété pour une vitesse de refroidissement autour de 3,2 $°C/min$. Le calcul a divergé et n'a pas aboutit à une solution étant donné que la température n'est pas sensible à la conductivité dépendante de la cristallinité relative. On conclut donc qu'une vitesse de refroidissement modérée est convenable à la résolution du problème inverse. Cette observation est vérifiée dans les chapitres suivants qui présentent l'application de la méthode d'identification à partir de mesures expérimentales prélevées à plusieurs vitesses de refroidissement.

III.8 Effet des potentielles sources d'erreur sur l'identification

La méthode d'identification établie a pour but d'identifier l'évolution de la conductivité thermique en fonction de deux champs couplés qui sont la température et la cristallinité relative. Il a été démontré dans la section précédente que l'algorithme génétique couplé avec la méthode du point intérieur est apte à résoudre le problème complexe et non-linéaire. Cependant, il est fondamental de prendre en compte les potentielles sources d'erreur ayant des impacts directs sur la résolution du problème inverse. Les différents facteurs capables d'influencer les résultats de l'estimation sont alors traités dans cette section. Cette étude est abordée pour évaluer le degré de précision des résultats de la méthode inverse établie. En réalité, l'identification à partir de mesures expérimentales est accompagnée de nombreuses incertitudes susceptibles d'altérer la solution du problème thermique. La robustesse de la méthode d'identification est alors examinée en considérant les facteurs affectant la qualité de l'estimation.

III.8.1 Effet du retrait thermique de la matière et de l'incertitude sur la position des thermocouples

Le retrait thermique de la matière est pris en compte dans le modèle numérique développé (Section II.5.5). Ainsi, l'épaisseur de la matière et l'espacement spatial entre les noeuds varient en fonction de la température et de la cristallinité relative. L'importance de la considération du retrait de la matière dans le modèle direct est soulignée dans cette partie. Dans ce contexte, l'identification de la conductivité thermique est effectuée en supposant que l'épaisseur du polymère est constante et donc les longueurs des mailles sont uniformes et invariantes au cours du temps. L'écart type du bruit aléatoire ajouté aux signaux numérique demeure de 0,025°C. Le profil de conductivité identifié en fonction de la température et de la cristallinité relative est représenté sur la Figure III.25 et comparé avec le profil cible et le profil identifié en prenant en compte le retrait de la matière. La variation de λ identifiée dévie du profil vrai avec la progression de la cristallisation. En effet, l'erreur relative, presque nulle à l'état liquide, augmente graduellement jusqu'à atteindre une valeur de 20% à l'état solide. Cependant, le

profil de conductivité thermique identifié, en prenant en compte le retrait de la matière, est en bon accord avec le profil "vrai". Le fait de ne pas considérer le retrait du polymère dans le modèle direct a donc induit une fluctuation de la position du thermocouple qui croît au fur et à mesure de la solidification. Cette imprécision de la position du thermocouple a mené alors à une identification inexacte de la conductivité thermique. Il en résulte que la prise en compte du retrait de la matière dans le modèle numérique est cruciale pour aboutir à des résultats d'identification fiables.

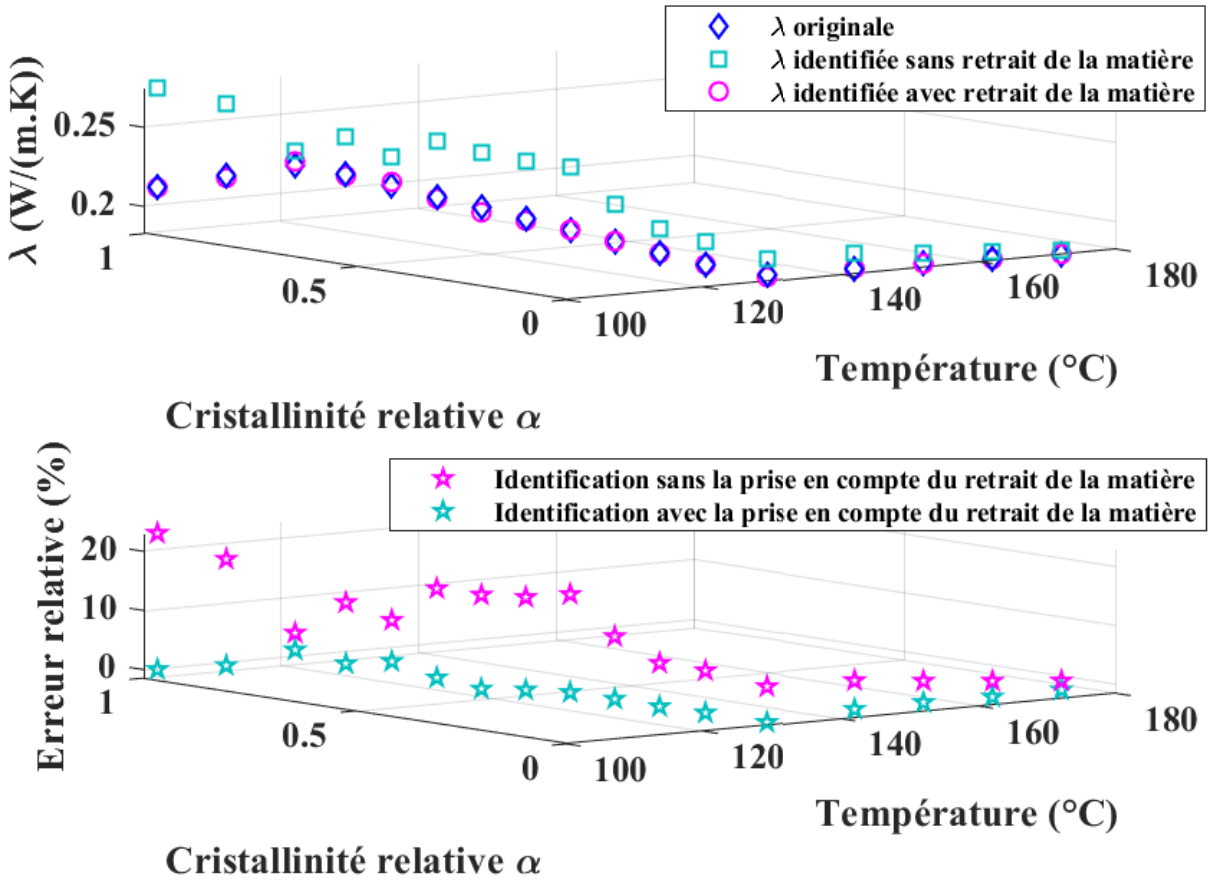


FIGURE III.25 – Comparaison entre le profil de conductivité thermique vrai et les profil identifiés par l'algorithme hybride avec et sans pris en compte du retrait thermique de la matière

Cette constatation relève la question de l'effet des incertitudes de la position des thermocouples sur l'identification de la conductivité thermique. En effet, le problème inverse est résolu par minimisation de la fonction objectif qui représente l'écart entre le profil de température numérique et la mesure expérimentale en un point (Section III.2). La connaissance de la position exacte du thermocouple est ainsi fondamentale pour préciser le noeud sur lequel l'évolution numérique de la température est mesurée. Il a été préalablement observé, par microscopie optique, que la potentielle incertitude maximale sur la position du thermocouple est de 8,6 μm (Tableau II.1). En revanche, la Figure III.26 représente les évolutions des positions de deux noeuds I et $I+1$ dans l'épaisseur du polymère. Cet espacement spatial correspond au cas où l'on considère que le polymère d'épaisseur 2,5 mm est discrétisé en

36 noeuds. La différence entre les deux positions Δx est comprise entre 0,058 et 0,07 mm. Ainsi, l'incertitude sur les positions des thermocouples est 10 fois plus petite que l'écart de profondeur entre deux noeuds consécutifs. Cette incertitude ne risque pas alors de mener à la sélection d'un noeud non convenable pour le calcul d'identification.

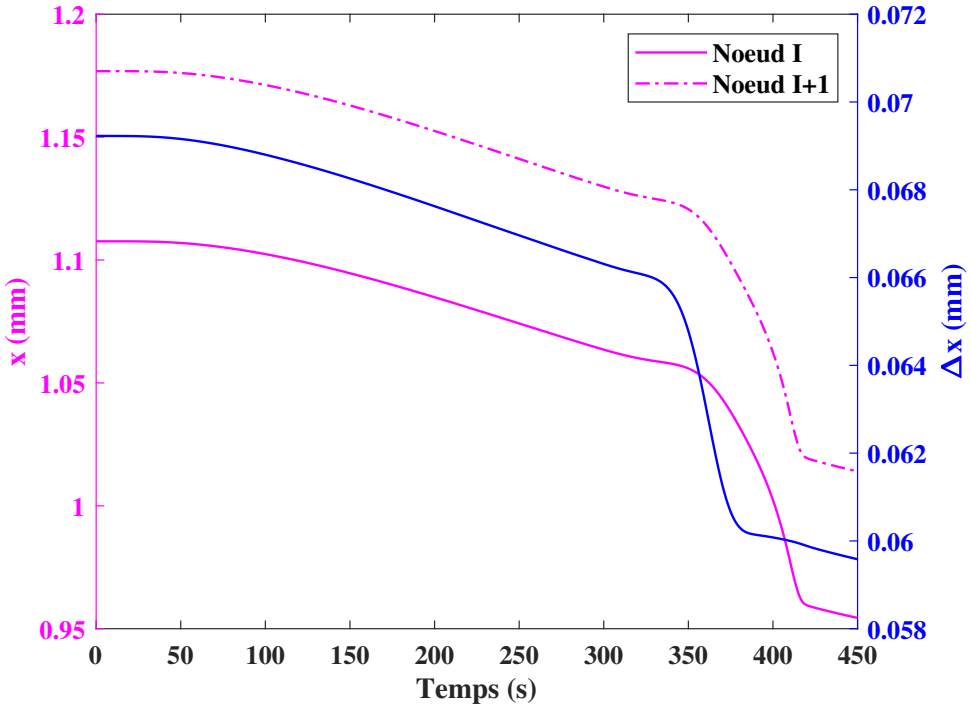


FIGURE III.26 – Evolution de la position des noeuds I et $I+1$ de l'épaisseur du polymère

Afin de prévoir l'effet du mauvais positionnement du thermocouple dans le modèle numérique, un calcul d'identification est effectuée en considérant que le point d'identification est situé au voisinage du noeud représentant la vrai position du thermocouple dans la matière. Les résultats de la Figure III.27 montrent que l'erreur d'identification est entre 10% et 25% en cours de cristallisation et peut atteindre jusqu'à 30% à l'état solide. Il est ainsi fondamental de désigner avec précaution la position du thermocouple du centre dans le modèle numérique. Toutefois, cette imprécision ne risque pas d'avoir lieu dans le cas de notre étude.

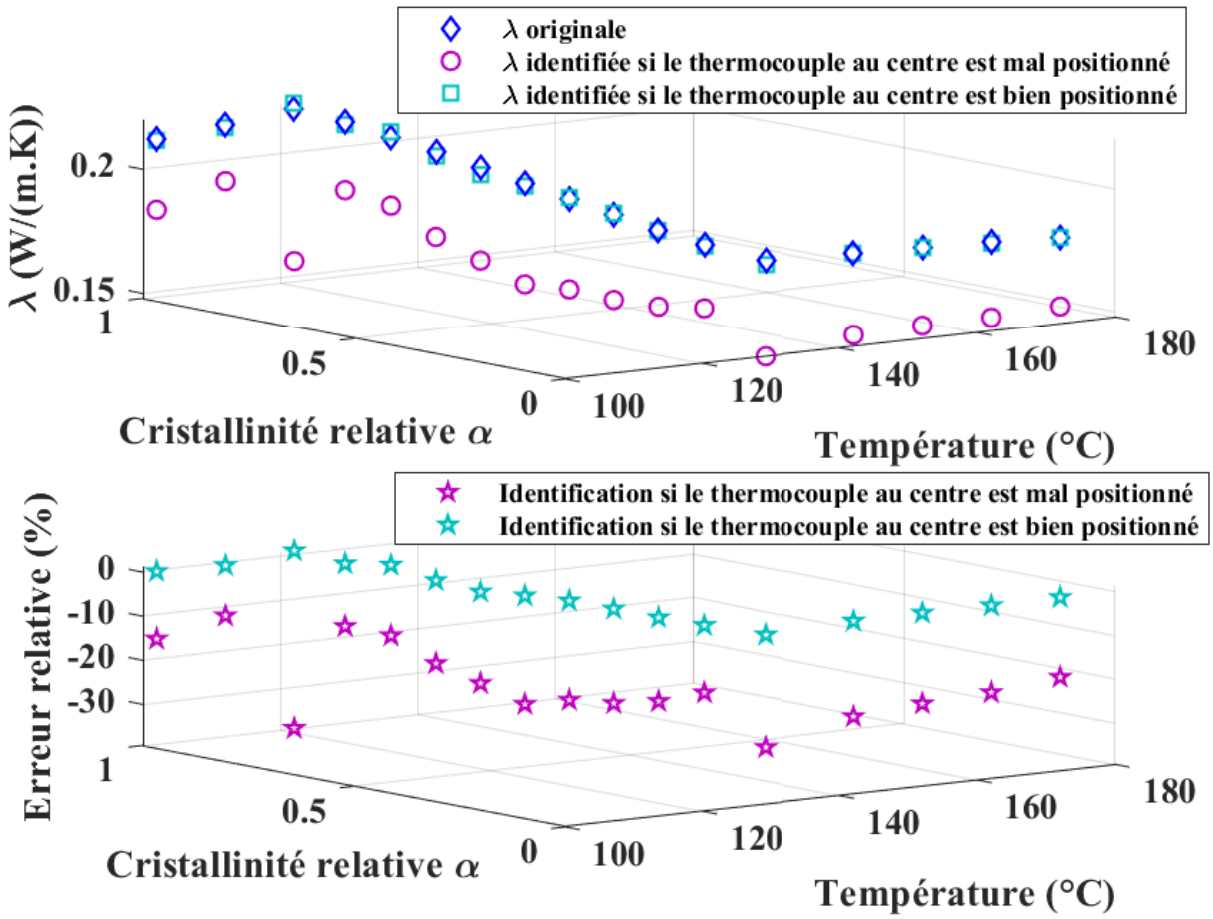


FIGURE III.27 – Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié par l'algorithme hybride dans le cas où le thermocouple au centre est mal positionné

III.8.2 Effet de l'intrusivité des thermocouples sur l'identification de la conductivité

Il a été déjà démontré, durant la description du moule instrumenté, que les mesures de température par les thermocouples tendus dans la matière induisent un biais incontournable sur l'identification de la matrice de conductivité (Section II.5.8). Malgré le faible écart de température de 0,3°C engendré par la présence des thermocouples, il faudrait vérifier son effet sur la résolution du problème inverse. Ainsi, l'écart de température calculé précédemment est ajouté au signal numérique de température. On note que ce signal est toujours bruité par une distribution gaussienne aléatoire d'écart-type $\sigma = 0,025$°C. Le profil de conductivité identifié est alors comparé avec le vrai profil comme montré sur la Figure III.28. Les erreurs relatives observées sont comprises entre -5% et 5%. Cette source d'erreur est inévitable étant donné que le seul moyen de mesure de l'évolution de la température au centre du polymère est par des thermocouples intégrés dans la matière. Il est alors nécessaire de prendre en compte le biais de température généré par la présence des thermocouples dans les calculs d'identification à suivre.

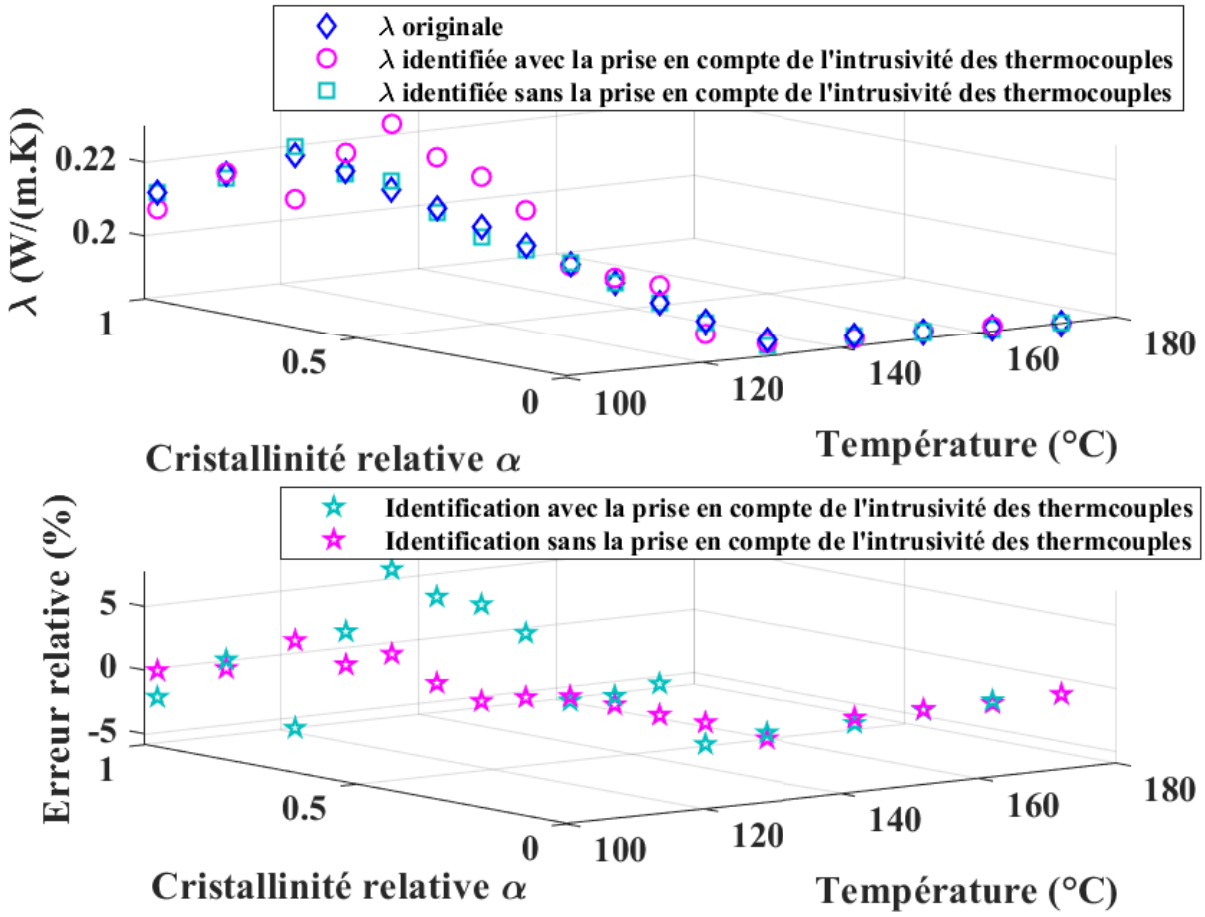


FIGURE III.28 – Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié par l'algorithme hybride en considérant l'intrusivité des thermocouples dans la matière

III.8.3 Effet des incertitudes de mesures des paramètres du problème thermique sur l'identification de la conductivité

Le problème d'estimation établi cherche à identifier les valeurs inconnues de la conductivité thermique. La masse volumique et la chaleur spécifique sont considérées connues pour éviter les corrélations existantes entres les trois propriétés thermophysiques (Section III.3.1). De plus, il est thermiquement correct de modéliser ces propriétés par une loi de mélange et les caractérisations des phases amorphe et solide sont facilement réalisables. La cinétique de cristallisation du polymère thermoplastique est préalablement caractérisée et implémentée dans le modèle numérique. Toute incertitude sur ces paramètres, issue de leur caractérisation expérimentale, est susceptible d'induire des erreurs sur l'identification (Section II.6.2.5).

Dans le cas d'un problème linéaire, il est possible d'estimer l'impact des erreurs sur les paramètres supposés connus par la méthode du moindre carré [212]. Cette approche classique considère que toutes les valeurs sont déterministes à l'exception des bruits de mesure qui ont un caractère aléatoire. En revanche, l'approche bayésienne est adoptée dans le cas où toutes les grandeurs sont supposées aléatoires et qu'il est impossible d'affecter une valeur fixe à certaines grandeurs [236] [237]. Dans cette étude, le problème de conduction prenant en considération la

transformation de la matière est fortement non-linéaire. Ainsi, les méthodes traditionnelles qui estiment le biais d'identification causé par les incertitudes sur les paramètres connus ne peuvent être appliquées. Il est cependant indispensable d'évaluer l'effet des éventuelles incertitudes sur les paramètres préalablement mesurés, étant donné qu'elles sont inévitables dans les applications expérimentales. Pour cette raison, un calcul d'identification est réalisé à partir de signaux synthétiques bruités et en ajoutant des pourcentages d'erreur prédéfinis sur les paramètres considérés connus.

III.8.3.1 Effet de l'incertitude de mesure de la capacité thermique volumique sur l'identification de la conductivité

En premier lieu, une erreur relative est considérée sur les fonctions $\rho(T,\alpha)$ et $c_p(T,\alpha)$ représentant respectivement l'évolution de le masse volumique et de la chaleur spécifique en fonction de T et α. Cette erreur relative découle des incertitudes de mesure potentielles prises en compte durant la caractérisation expérimentale de ces propriétés.

On rappelle que la masse volumique et le volume spécifique sont liés par l'équation : $\rho = \frac{1}{\nu}$ et le volume spécifique est calculé par la formule suivante (Section I.5.2) :

$$\nu = \frac{S \times dL}{m} \tag{III.10}$$

Où S est la section de la cavité en m^2, dL est l'évolution de l'épaisseur en m et m la masse en kg. L'incertitude sur le volume spécifique est alors retrouvée par la formule suivante :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta dL}{dL} + \frac{\Delta m}{m} \tag{III.11}$$

L'incertitude sur la section est négligeable étant donné qu'une ligne de base est réalisée pour prendre en compte la dilatation thermique de la cavité du dispositif PvT. L'erreur de mesure du capteur de déplacement LVDT est de 1 μm [201] et l'erreur de mesure de la masse est de 10^{-6} kg selon la résolution de la balance. En considérant une valeur moyenne du déplacement de 1,6 mm et une valeur moyenne de la masse de 0,6 g, l'incertitude relative est largement inférieure à 1%. On décide alors d'ajouter une erreur de 1% sur la masse volumique pour envisager le cas le plus défectueux. Il est rappelé que le retrait thermique est pris en compte dans le modèle numérique et que les thermocouples se déplacent selon l'évolution de l'épaisseur du polymère.

La chaleur spécifique est définie par (Section I.5.1) :

$$c_p(T) = \frac{\phi_e - \phi_r}{m \times \frac{dT}{dt}} \tag{III.12}$$

Avec ϕ_e, en W, le flux de chaleur mesuré en présence de l'échantillon, ϕ_r, en W, le flux mesuré avec les coupelles vides, m, en kg, la masse de l'échantillon et $\frac{dT}{dt}$, en $°C/s$ la vitesse de chauffage.

L'incertitude sur la chaleur spécifique est alors trouvée par la formule suivante :

$$\frac{\Delta c_p}{c_p} = \frac{\Delta\phi_e}{\phi_e - \phi_r} + \frac{\Delta\phi_r}{\phi_e - \phi_r} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta T_2}{T_2 - T_1} + \frac{\Delta T_1}{T_2 - T_1} + \frac{\Delta t_2}{t_2 - t_1} + \frac{\Delta t_1}{t_2 - t_1} \tag{III.13}$$

On note que Δt représente dans ce cas l'incertitude sur le temps et non pas le pas de temps comme dans le chapitre précédent.

L'incertitude de la masse est également autour de 10^{-6} kg mais les incertitudes sur les mesures de température et de flux thermique par la DSC ne peuvent être déterminées étant donné qu'on ne dispose pas de mesures de référence. En outre, d'après des mesures du c_p de l'étalon de Saphir qui ont été comparées avec les valeurs théoriques, l'incertitude sur les mesures du c_p par la DSC modulée est autour de 5%.

Un calcul d'identification de la conductivité thermique est ainsi réalisé en ajoutant respectivement des erreurs de 1% et de 5% sur la masse volumique et la chaleur spécifique dans le modèle direct. D'après les résultats de l'identification, le profil de conductivité est calculé au centre du polymère thermoplastique, en cours de cristallisation, et comparé avec le profil original linéaire original et le profil identifié dans le cas où les incertitudes ne sont pas prises en compte (Figure III.29). Une propagation d'erreur est également observée aux niveaux des phases liquide et solide étant donné que les fonctions de la masse volumique et de la chaleur spécifique couvrent les trois phases possibles. Les erreurs relatives sur les valeurs de conductivité identifiées ne dépassent pas 10% et l'évolution linéaire de la conductivité en fonction de α n'est pas conservée.

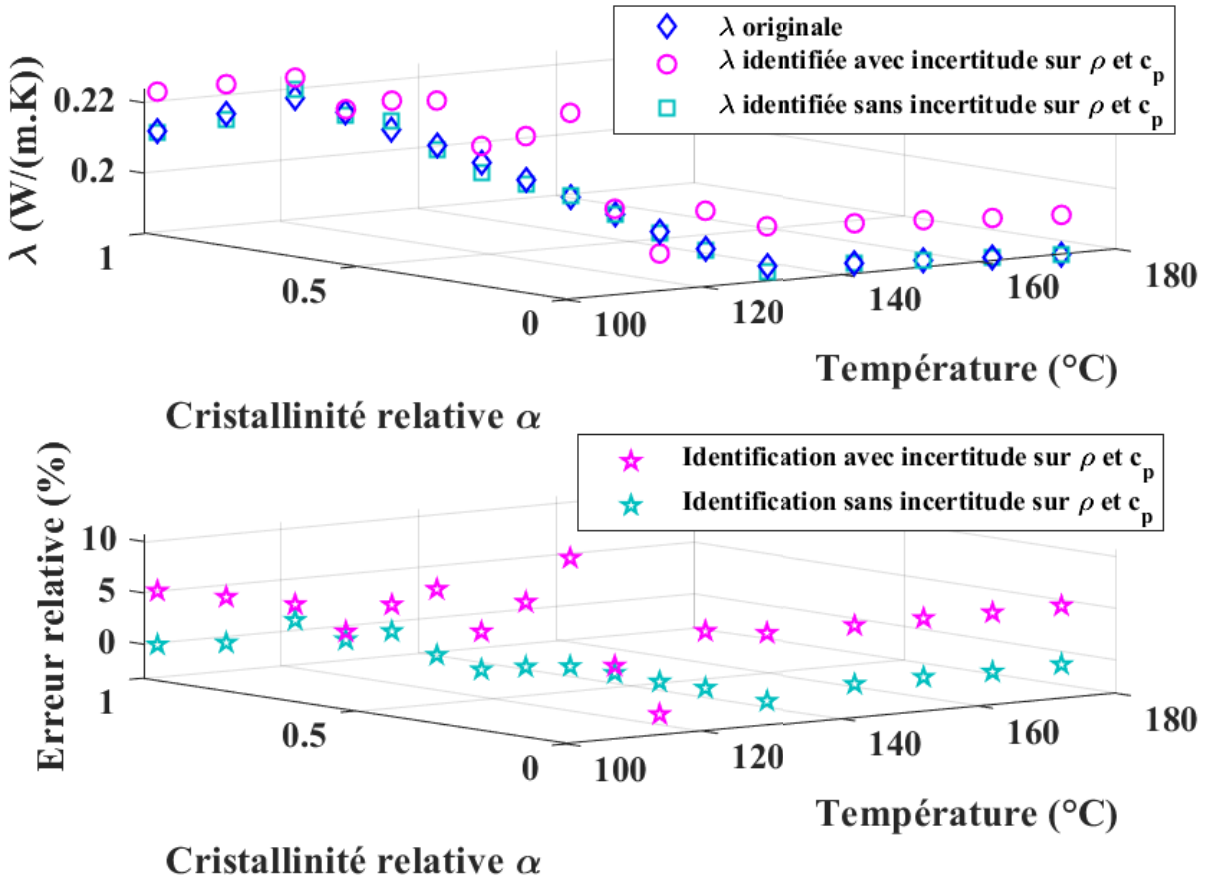


FIGURE III.29 – Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié par l'algorithme hybride en considérant 1% d'erreur sur la masse volumique et 5% d'erreur sur la chaleur spécifique

III.8.3.2 Effet des incertitudes de mesure de la cinétique et de l'enthalpie de cristallisation sur l'identification de la conductivité

La cinétique de cristallisation $K_{Nak}(T)$ et l'enthalpie de cristallisation ΔH, déterminées par des mesures DSC, risquent de ne pas être exactes. En effet, les coefficients K_{Nak} et l'enthalpie ΔH sont sensibles aux bornes d'intégration délimitant la phase de cristallisation. Cette approche est expliquée en détail dans le cinquième chapitre (Section V.5). Afin de trouver le pourcentage d'incertitude sur les valeurs de K_{Nak}, l'intégration partielle a été réalisée à plusieurs reprises en variant faiblement les bornes d'intégration. On trouve ainsi que la différence maximale de K_{Nak} est autour de 3% ainsi que pour l'enthalpie de cristallisation ΔH. Un calcul d'identification est alors réalisée en ajoutant 3% d'erreur sur ces deux paramètres. On examine le profil de conductivité au centre afin d'estimer l'effet de ces incertitudes sur les résultats d'identification (Figure III.30). La variation linéaire de λ en fonction de α est reproduite avec un pourcentage d'erreur maximal de 4%, au début de la phase solide. Il est évident que globalement les conductivités identifiées dans les états liquide et solide n'ont pas été impactées par ces imprécisions étant donné que ces phases ne sont pas dépendantes de

K_{Nak} et ΔH. On déduit alors que les incertitudes sur la cinétique de cristallisation et son enthalpie induisent une erreur autour de 2% sur les conductivités thermiques identifiées, en cours de cristallisation, mais le profil linéaire est conservé.

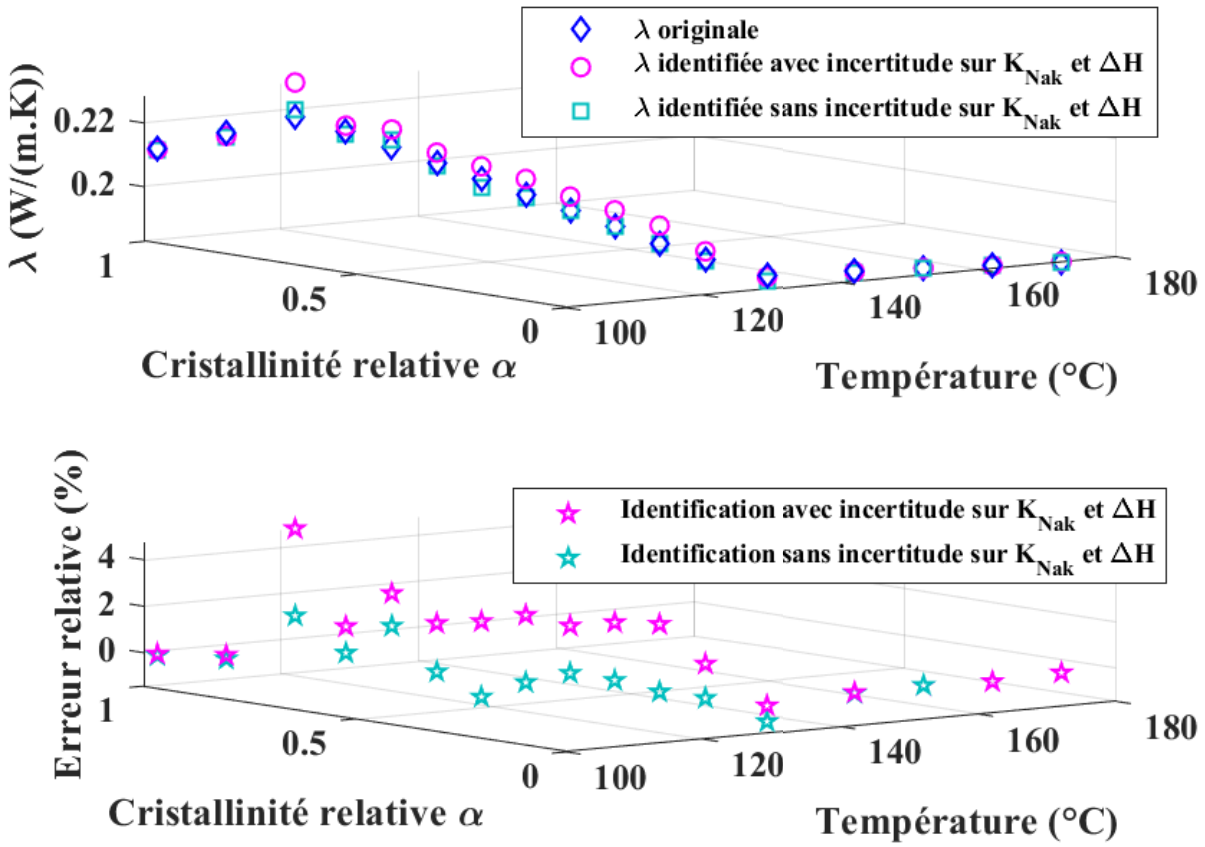


FIGURE III.30 – Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié par l'algorithme hybride en considérant 3% d'erreur sur les coefficients de Nakamura et l'enthalpie de cristallisation

III.8.3.3 Effet des incertitudes de mesures de tous les paramètres du problème thermique sur l'identification de la conductivité

Les incertitudes sur les paramètres du problème thermique sont incontournables dans les applications expérimentales et risquent de propager des erreurs d'estimation de la conductivité. Dans ce contexte, un calcul d'identification est réalisé en tenant en compte des potentielles sources d'erreur sur tous les paramètres précédemment mentionnés. En premier lieu, le problème inverse est résolu en ajoutant des pourcentages d'incertitude positifs sur tous les paramètres. En second lieu, les pourcentages d'erreur sont considérés négatifs. L'intrusivité des thermocouples dans la matière est prise en compte dans les deux cas. Dans ce contexte, le biais de température induit par la présence des thermocouples dans la matière est ajouté au profil de température synthétique. Cette approche permet de délimiter l'intervalle de confiance des valeurs identifiées étant donné que les deux cas extrêmes sont observés. On observe sur la Figure III.31 les profils de conductivité identifiés pour les deux cas considérés

ainsi que les erreurs relatives associées à ces identifications. Les deux profils identifiés sont presque symétriques par rapport à la variation originale de conductivité, à l'exception de λ estimée à une température de 132°C au début de la cristallisation. Les erreurs d'identification comprises entre -10% et 10% signifient que la méthode d'identification permet de retrouver le profil évolutionnaire de la conductivité avec une précision de $\pm 10\%$. On note également que le profil linéaire, fonction de T et α, est sensiblement retrouvé. Il est signalé que ce même calcul d'identification a été réalisé en imposant une borne supérieure de la conductivité thermique de 0,5 $W/(m.K)$ au lieu de 0,3 $W/(m.K)$ afin d'élargir le domaine de recherche. Il a été retrouvé que le profil de conductivité thermique est toujours identifiable avec un pourcentage d'erreur de $\pm 10\%$. Cette constatation souligne le fait que la méthode d'identification établie est capable de résoudre le problème inverse sans converger vers des valeurs aberrantes, même si le domaine de recherche est élargi.

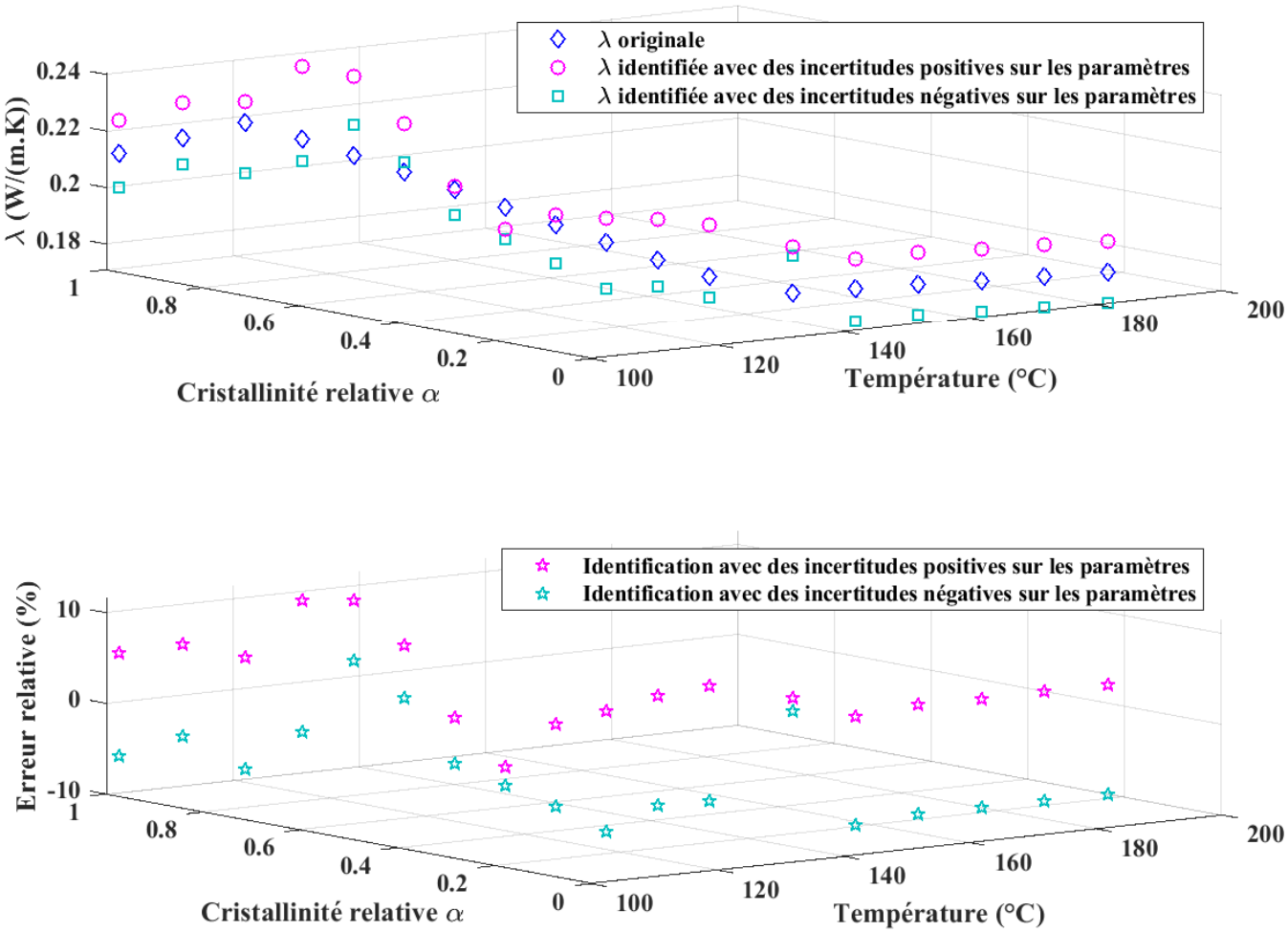


FIGURE III.31 – Comparaison entre le "vrai" profil de conductivité thermique et le profil identifié par l'algorithme hybride en considérant des incertitudes positives et négatives sur tous les paramètres

III.9 Identification de la conductivité thermique en phases liquide et solide

L'objectif des sections précédentes était de démontrer l'aptitude de la méthode d'identification établie à identifier la conductivité thermique en fonction de la température et de la cristallinité relative. Les résultats du calcul numérique ont validé la robustesse et la fiabilité de la stratégie de résolution du problème inverse. Une validation supplémentaire est apportée à ce travail en ayant recours à une méthode d'identification précédemment établie par Jurkowski [238]. Cette méthode permet d'estimer les valeurs de la conductivité thermique d'un thermoplastique en fonction de la température. Un modèle numérique en différences finis a été réalisé pour la simulation de l'application expérimentale et le problème inverse est résolu en se basant sur des mesures de température dans la matière. L'algorithme d'optimisation adopté est une méthode de Gauss-Newton (Section I.7.4.1) dont l'efficacité et la rapidité sont combinées avec la convergence et la stabilité d'une procédure itérative. Cette méthode itérative est essentiellement basée sur la méthode de Levenberg-Marquadt [112] [113] qui a tendance à améliorer la stabilité du problème et à réguler la direction de la descente. Il en résulte que pendant les premières itérations la direction de descente s'approche de la direction de la plus grande pente et prend ensuite la direction de Gauss lorsque la valeur du gradient du critère diminue. Cette méthode d'identification a prouvé son aptitude à résoudre un problème thermique non-linéaire en régime transitoire [182].

Dans le cadre de cette étude, une résolution partielle du problème inverse consiste à identifier la conductivité thermique du polymère à l'état liquide et solide. Les calculs d'identification à l'aide de signaux numériques générés par le modèle direct ont démontré précédemment la fiabilité de l'estimation pour les trois phases possibles (solide, liquide et en cours de cristallisation). Néanmoins, cette vérification ne garantie pas le succès de l'identification à partir de mesures expérimentales. Par conséquent, les premières estimations expérimentales de la conductivité du polypropylène sont effectuées pour les états liquide et solide. Les profils de température enregistrés durant le refroidissement de la matière sont implémentés dans la méthode inverse sans prendre en compte la phase de transformation. On rappelle que cette étude a été précédemment réalisée au sein du laboratoire LTEN [18] [19] [182] et l'objectif de reprendre de nouveau cette identification est de valider partiellement la méthode inverse établie. Par conséquent, l'estimation est réalisée et ses résultats sont ensuite comparés avec ceux obtenus à partir de la méthode de Jurkowski. On signale cependant que le modèle direct de Jurkowski ne prend pas en compte le retrait thermique de la matière. C'est pour cela que le retrait du polymère a été ôté de notre modèle numérique et que les résultats présentés dans la suite ne représentent pas les aboutissement finaux de notre méthode. Les fonctions $\rho(T)$ et $c_p(T)$ ainsi que les mesures de température et les positionnements des points de mesure sont identiques dans les deux méthodes. Les calculs d'identification sont réalisées sur un polypropylène homopolymère et un polypropylène copolymère dont les fonctions $\rho(T)$ et $c_p(T)$ à l'état solide et liquide sont listées dans le Tableau III.10.

TABLEAU III.10 – Masse volumique et chaleur spécifique de l'homopolymère et du copolymère à l'état solide et liquide

Fonctions implémentées dans le modèle numérique	Polypropylène homopolymère	Polypropylène copolymère
$\rho_{Solide}(T)\ (kg/m^3)$	$-0,4058 \times T[°C] + 882,8$	$-0,5046 \times T[°C] + 961,7$
$c_{p\,Solide}(T)\ (J/(kg.K))$	$8 \times T[°C] + 1296$	$7 \times T[°C] + 1226$
$\rho_{Liquide}(T)\ (kg/m^3)$	$-0,5585 \times T[°C] + 830,8$	$-0,4945 \times T[°C] + 882,5$
$c_{p\,Liquide}(T)\ (J/(kg.K))$	$4,561 \times T[°C] + 1649$	$4,352 \times T[°C] + 1478$

III.9.1 Identification de la conductivité thermique de la phase liquide

La Figure III.32 montre les valeurs de la conductivité thermique de la phase liquide identifiée à partir de notre méthode inverse et de la méthode déterministe de Jurkowski. Ces premiers calculs sont réalisés en utilisant les fonctions $\rho(T)$ et $c_p(T)$ ainsi que des mesures de température du polypropylène copolymère. Les barres d'erreur associées aux conductivités thermiques identifiées sont issues des matrices de variance-covariance calculées pour les deux méthodes d'estimation (Équation II.16). Les écarts entre les conductivités retrouvées sont presque négligeables pour les 2 mesures, ayant chacune un mode de refroidissement différent (Tableau III.11).

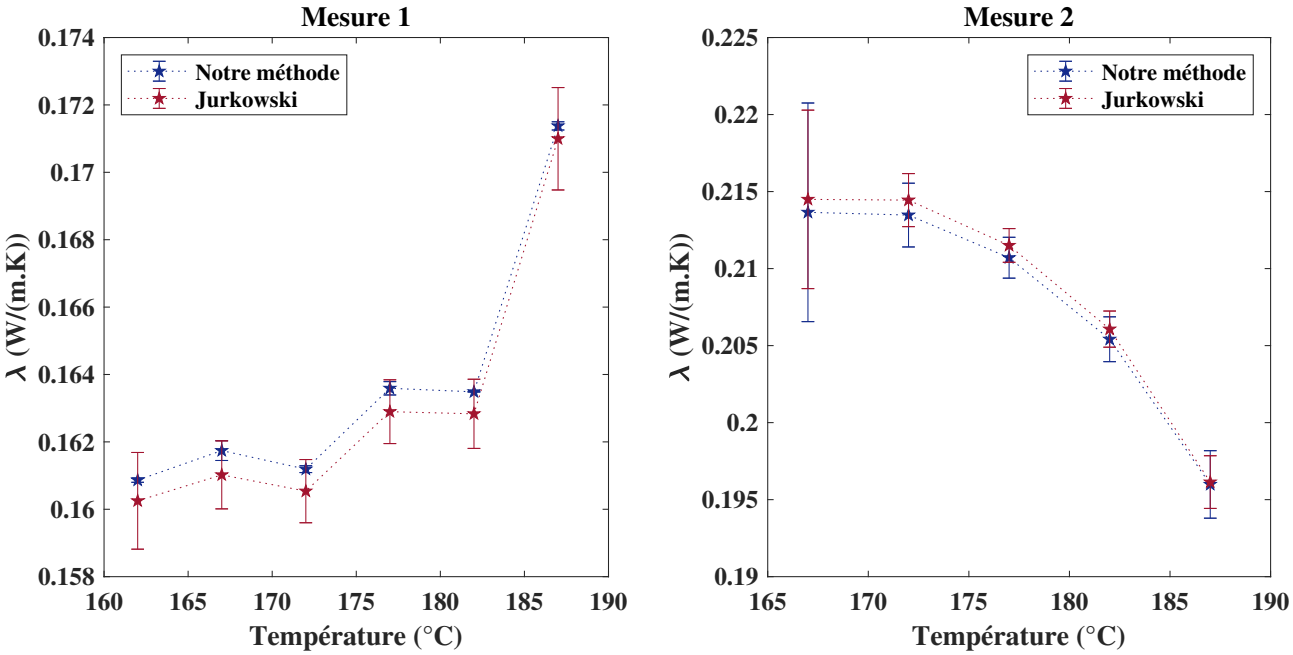


FIGURE III.32 – Comparaison entre les valeurs de conductivité de la phase liquide du polypropylène copolymère identifiées par notre méthode inverse et les valeurs retrouvées par la méthode de Jurkowski

TABLEAU III.11 – Les modes de refroidissement appliqués et les nombre de conditionnement de la phase liquide

Mesure	Circuit de refroidissement dans le plateau supérieur de la presse	Circuit de refroidissement dans le plateau inférieur de la presse	Circuit de refroidissement dans le moule	Nombre de conditionnement de la matrice d'information
1	Eau	Eau	Eau	9,73
2	Air	Eau	Eau	35,56

Afin de vérifier la qualité de l'estimation de la conductivité de la phase liquide, une analyse de sensibilités est réalisée par rapport aux paramètres inconnus. On utilise pour cela les enregistrements de température du premier refroidissement. Les évolutions de la sensibilité réduite par rapports aux conductivités sont présentées sur la Figure III.33. La température au centre du polymère est alors sensible à toutes les conductivités inconnues de la phase amorphe. La matrice de corrélation entre les paramètres inconnus est alors calculée comme montrée dans l'Équation III.14.

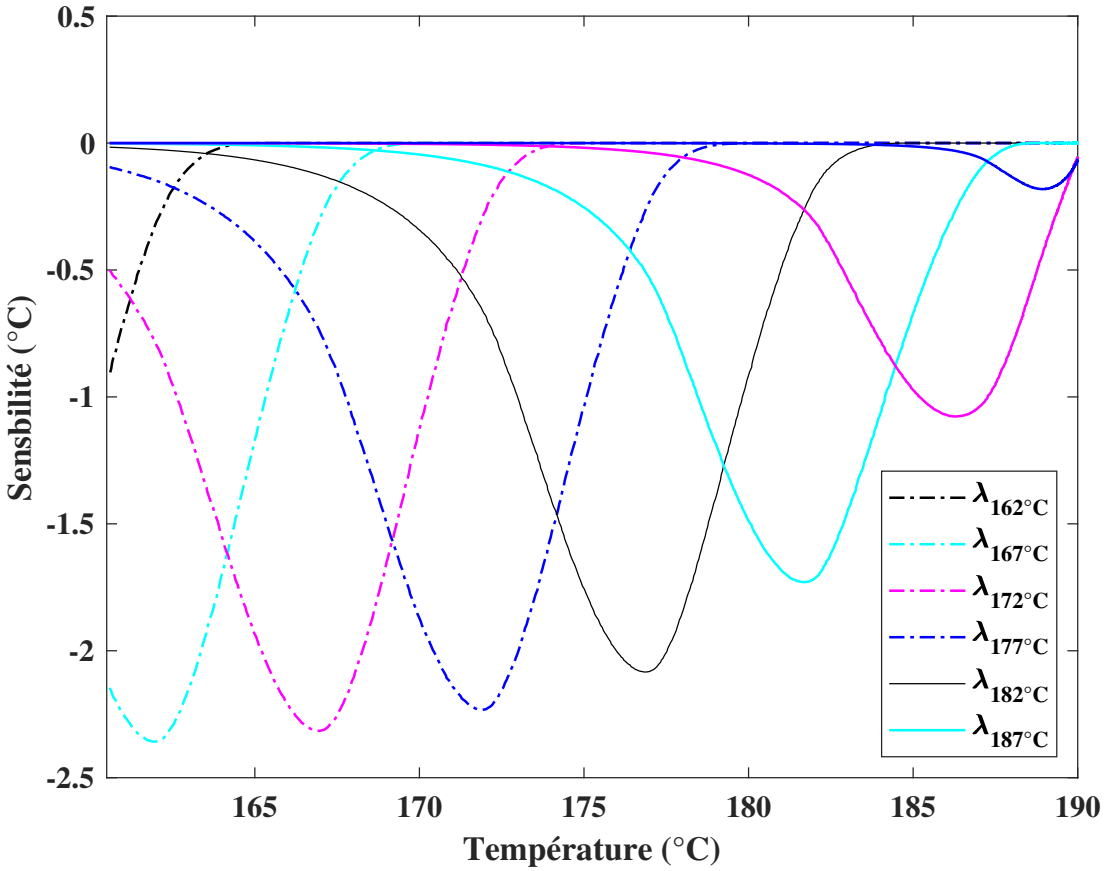


FIGURE III.33 – Sensibilité réduite de la température par rapport aux conductivités du polymère liquide

$$cor(\lambda) = \begin{array}{c} \begin{matrix} \lambda_{162°C} & \lambda_{167°C} & \lambda_{172°C} & \lambda_{177°C} & \lambda_{182°C} & \lambda_{187°C} \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} 1 & -0,101 & 0,043 & -0,017 & 0,007 & -0,003 \\ & 1 & -0,168 & 0,068 & -0,027 & 0,011 \\ & & 1 & -0,114 & 0,046 & -0,019 \\ & & & 1 & -0,095 & 0,041 \\ & & & & 1 & -0,096 \\ & & & & & 1 \end{pmatrix} \end{array} \begin{matrix} \lambda_{162°C} \\ \lambda_{167°C} \\ \lambda_{172°C} \\ \lambda_{177°C} \\ \lambda_{182°C} \\ \lambda_{187°C} \end{matrix} \quad \text{(III.14)}$$

Les coefficients de corrélation des conductivités inconnues sont largement inférieurs à 1. Ainsi, les paramètres ne sont par corrélés et leur identification est possible. Pour compléter cette étude, les niveaux d'erreur associées à cette identification sont calculés à partir de la matrice de variance-covariance et regroupés dans le Tableau III.12.

Tableau III.12 – Erreurs relatives associées à l'identification des conductivités de la phase liquide par notre méthode

Conductivité thermique	$\lambda_{162°C}$	$\lambda_{167°C}$	$\lambda_{172°C}$	$\lambda_{177°C}$	$\lambda_{182°C}$	$\lambda_{187°C}$
Erreur relative (%)	1,58	1,06	0,98	0,95	1,02	1,35

Ces pourcentages d'erreur sont négligeables conformément aux barres d'erreur de la mesure 1 (Figure III.32). Il est alors conclut que l'identification de la conductivité en phase liquide est réalisable dans le cas de cette mesure. Les nombres de conditionnement des matrices d'information des deux modes de refroidissement sont listés dans le Tableau III.11. L'écart du conditionnement entre les mesures est acceptable et ne dépend pas du fait que le refroidissement soit symétrique ou non. On conclut donc que l'identification de la conductivité thermique du polymère liquide est réalisable pour les deux modes de refroidissement.

III.9.2 Identification de la conductivité thermique de la phase solide

Le même calcul d'identification est effectué pour les conductivités thermiques de la phase solide du polypropylène copolymère pour deux mesures dont les modes de refroidissement sont différents (Tableau III.13). La Figure III.34 représente les valeurs de conductivités retrouvées par les deux techniques d'estimation. Il est remarqué que les résultats des deux approches sont très similaires cependant les barres d'erreur de la mesure 2 sont assez élevées. En effet, les barres d'erreur obtenues par la méthode de Jurkowski pour cette mesure peuvent atteindre une valeur de ± 3 $W/(m.K)$ ce qui est aberrant compte tenu de la conductivité thermique d'un polymère. Les résultats obtenus par notre méthode sont également inappropriés étant donné que les valeurs de la conductivité thermique atteignent les bornes inférieure et supérieure (0,1 $W/(m.K)$ et 0,3 $W/(m.K)$ respectivement). Cette constatation souligne le fait que le mode de refroidissement de la mesure 2 n'est pas optimal pour l'identification, indépendamment de l'algorithme d'optimisation utilisé. Une étude de sensibilité est alors réalisée pour confirmer cette observation (Figure III.35). Il est alors observé que toutes les conductivités thermiques inconnues ont un impact sur l'évolution de la température au centre du polymère.

TABLEAU III.13 – Les modes de refroidissement appliqués et les nombre de conditionnement de la phase solide

Mesure	Circuit de refroidissement dans le plateau supérieur de la presse	Circuit de refroidissement dans le plateau inférieur de la presse	Circuit de refroidissement dans le moule	Nombre de conditionnement de la matrice d'information
1	Eau	Eau	Eau	69,33
2	Eau	Air	Air	$2,1 \times 10^3$

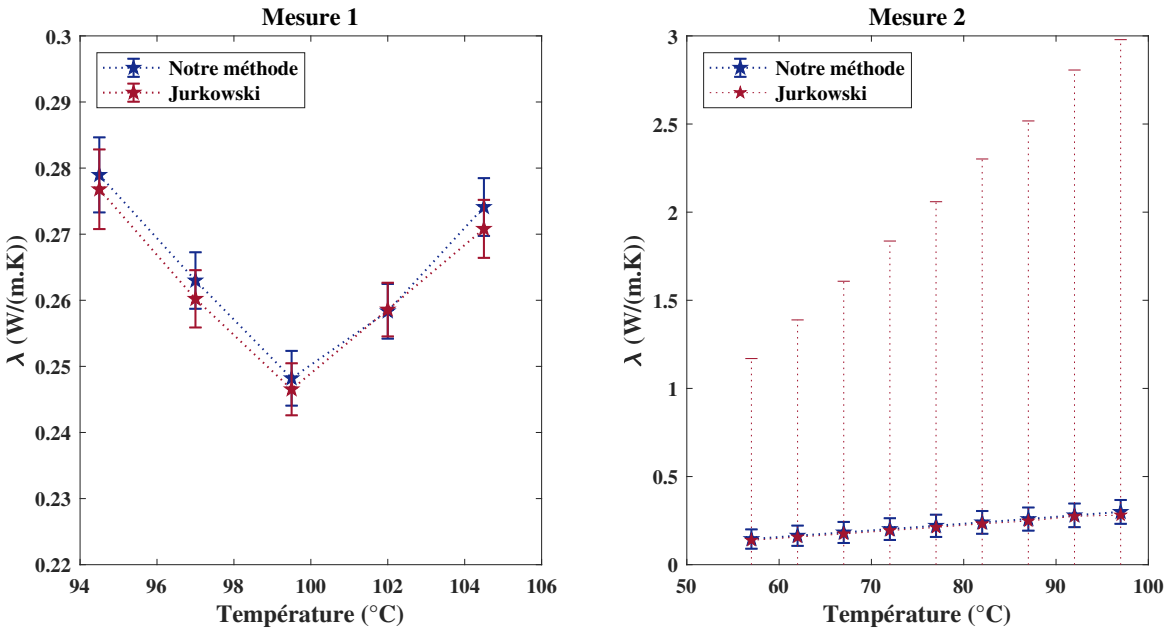


FIGURE III.34 – Comparaison entre les valeurs de conductivité de la phase solide identifiées par notre méthode inverse et les valeurs retrouvées par la méthode de Jurkowski

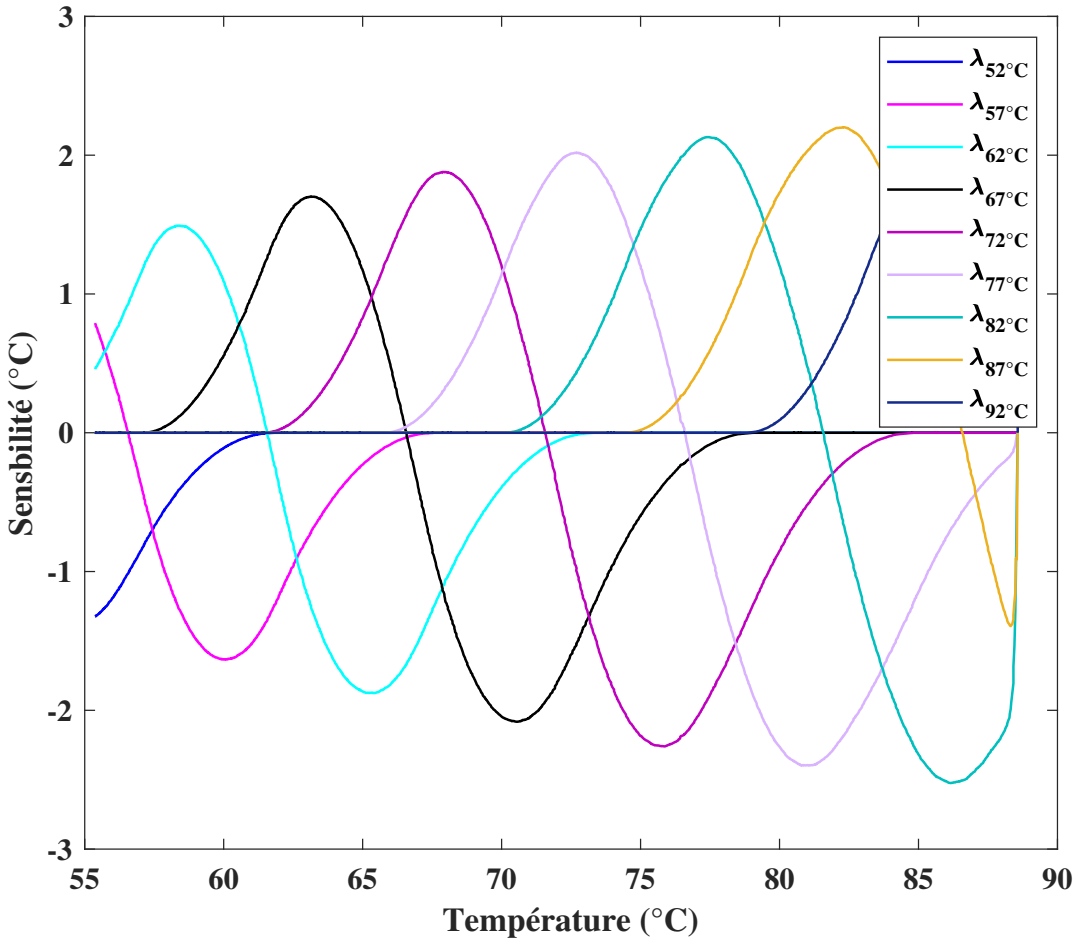


FIGURE III.35 – Sensibilité réduite de la température par rapport aux conductivités du polymère solide

La matrice de corrélation des conductivités inconnues est la suivante :

$$cor(\lambda) = \begin{array}{c} \begin{array}{ccccccccc} \lambda_{52°C} & \lambda_{57°C} & \lambda_{62°C} & \lambda_{67°C} & \lambda_{72°C} & \lambda_{77°C} & \lambda_{82°C} & \lambda_{87°C} & \lambda_{92°C} \end{array} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0,99 & 0,99 & 0,99 & 0,99 & 0,99 & 0,99 & 0,99 & 0,99 \\ & 1 & 0,99 & 0,99 & 0,99 & 0,99 & 0,99 & 0,99 & 0,99 \\ & & 1 & 0,99 & 0,99 & 0,99 & 0,99 & 0,99 & 0,99 \\ & & & 1 & 0,99 & 0,99 & 0,99 & 0,99 & 0,99 \\ & & & & 1 & 0,99 & 0,99 & 0,99 & 0,99 \\ & & & & & 1 & 0,99 & 0,99 & 0,99 \\ & & & & & & 1 & 0,99 & 0,99 \\ & & & & & & & 1 & 0,99 \\ & & & & & & & & 1 \end{pmatrix} \end{array} \begin{array}{c} \lambda_{52°C} \\ \lambda_{57°C} \\ \lambda_{62°C} \\ \lambda_{67°C} \\ \lambda_{72°C} \\ \lambda_{77°C} \\ \lambda_{82°C} \\ \lambda_{87°C} \\ \lambda_{92°C} \end{array} \quad \text{(III.15)}$$

Il est alors constaté que toutes les conductivités que l'on cherche à identifier sont fortement corrélées. Dans ce cas, la résolution du problème inverse est impossible ce qui est en accord avec les résultats de notre méthode inverse et celle de Jurkowski. Une analogie similaire est suivie pour calculer la matrice de corrélation des conductivités identifiées par la mesure 1 (Équation III.16). Il est ainsi remarqué que les inconnues ne sont pas corrélées et les erreurs d'estimation sont acceptables conformément aux barres d'erreur observées sur la Figure III.34.

$$cor(\lambda)\begin{array}{c}\begin{array}{ccccc}\lambda_{94,5°C} & \lambda_{97°C} & \lambda_{99,5°C} & \lambda_{102°C} & \lambda_{104,5°C}\end{array}\\ \begin{pmatrix} 1 & -0,51 & 0,22 & -0,09 & 0,03 \\ & 1 & -0,56 & 0,23 & -0,09 \\ & & 1 & -0,57 & 0,23 \\ & & & 1 & -0,55 \\ & & & & 1 \end{pmatrix}\end{array}\begin{array}{c}\lambda_{94,5°C}\\ \lambda_{97,5°C}\\ \lambda_{99,5°C}\\ \lambda_{102,5°C}\\ \lambda_{104,5°C}\end{array} \tag{III.16}$$

Les nombres de conditionnement des matrices d'information correspondants à chacun des modes de refroidissement appliqués sont regroupés dans le Tableau III.13. L'écart important entre les nombres de conditionnement justifie le fait que les conductivités soient identifiables par la première mesure et non pas par la deuxième. Alors, l'identification de la conductivité de la phase solide n'est pas réalisable pour tous les cas de refroidissement. Afin d'interpréter l'effet du mode de refroidissement sur l'identification, les gradients de température entre les bords et le centre de la matière sont calculés pour les deux modes de refroidissement et représentés sur la Figure III.36.

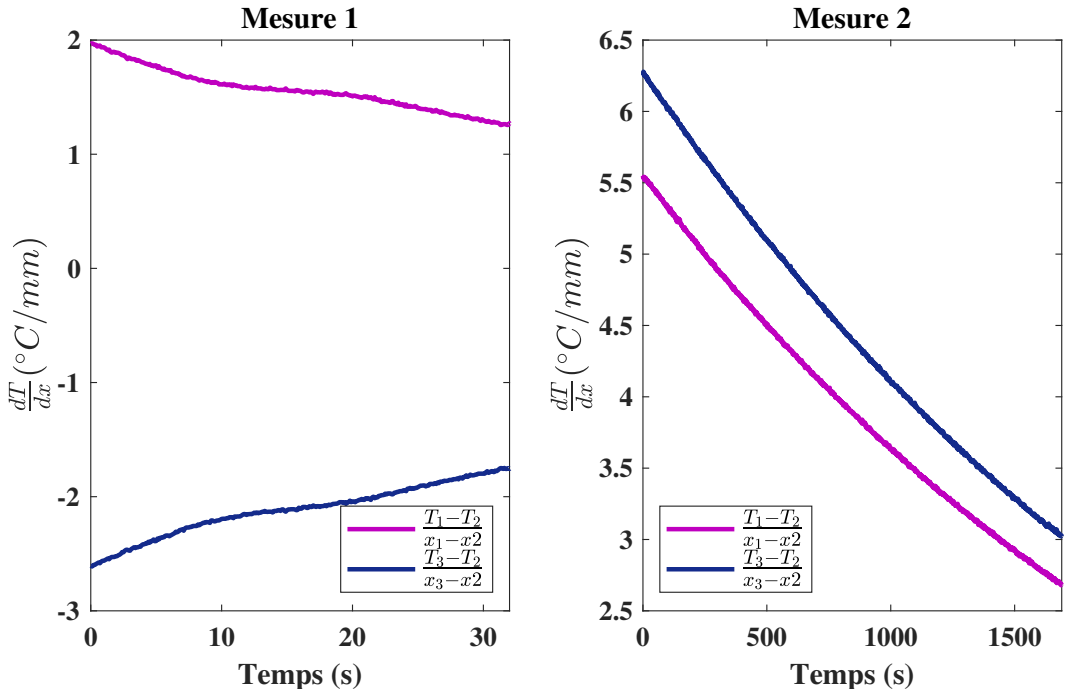


FIGURE III.36 – Gradients de température entre la peau et le centre de la matière des mesures 1 et 2

On note que les variations de température T_1 et T_3 représentent les conditions aux limites des côtés supérieur et inférieur respectivement. Il est alors remarqué que les gradients de température du premier mode de refroidissement sont de signes opposés alors que ceux du deuxième mode de refroidissement sont tous les deux positifs.

Il est constaté que, pour la mesure 2, le refroidissement au centre du polymère est plus rapide que le refroidissement du bord inférieur du polymère. Ce décalage au niveau du refroidissement justifie le fait que le problème thermique soit inadéquat à l'identification de la conductivité thermique. En effet, un refroidissement non symétrique est capable d'amplifier l'écart de température au niveau de l'épaisseur. Des écarts de température élevés dans l'épaisseur de la matière augmente les corrélations entre les conductivités thermiques inconnues et complexifie la résolution du problème inverse. En outre, les gradients de température de la mesure 1, dont les signes sont opposés, manifestent le fait que le refroidissement au centre du polymère est plut lent que les refroidissements aux bords. Les écarts de température sont modérés de façon à avoir une bonne sensibilité pour l'identification mais sans trop augmenter les corrélations.

Afin de valider cette constatation, le même calcul d'identification est répété sur un polypropylène homopolymère (Tableau III.10). Les modes de refroidissement appliqués sont regroupés dans le Tableau III.14 et les conductivités thermiques estimées à partir des deux méthodes d'identification sont présentées sur la Figure III.37.

Tableau III.14 – Les modes de refroidissement appliqués et les nombre de conditionnement de la phase solide

Mesure	Circuit de refroidissement dans le plateau supérieur de la presse	Circuit de refroidissement dans le plateau inférieur de la presse	Circuit de refroidissement dans le moule	Nombre de conditionnement de la matrice d'information
1	Eau	Eau	Eau	11,5277
2	Air	Air	Air	577,792

Les conductivités thermiques identifiées par les deux méthodes, à partir de la première mesure, sont en bon accord. Les barres d'erreur calculées par l'intermédiaire de la matrice de variance-covariance sont presque négligeables. Par contre, le problème de corrélation entre les paramètres inconnus se manifeste au niveau des résultats de la deuxième mesure. Les niveaux d'erreur associés à notre identification sont importants alors que ceux calculés par la méthode de Jurkowski atteignent des valeurs absurdes. Les gradients de température entre les bords et le centre du polymère sont représentés sur la Figure III.38 pour les deux mesures. Les gradients de la première mesure sont de signes opposés tout au long du refroidissement alors que ceux de la deuxième mesure sont positifs et similaires. Il est donc confirmé que le refroidissement au centre du polymère doit être plus lent que les refroidissements aux bords pour identifier de manière fiable la conductivité thermique en fonction de la température. Cette observation est appuyée par le nombre de conditionnement calculé pour les

deux modes comme montré dans le Tableau III.14. En effet, l'écart important entre ces deux nombres signifie que les enregistrements de température de la mesure 1 sont plus appropriés pour la résolution du problème inverse.

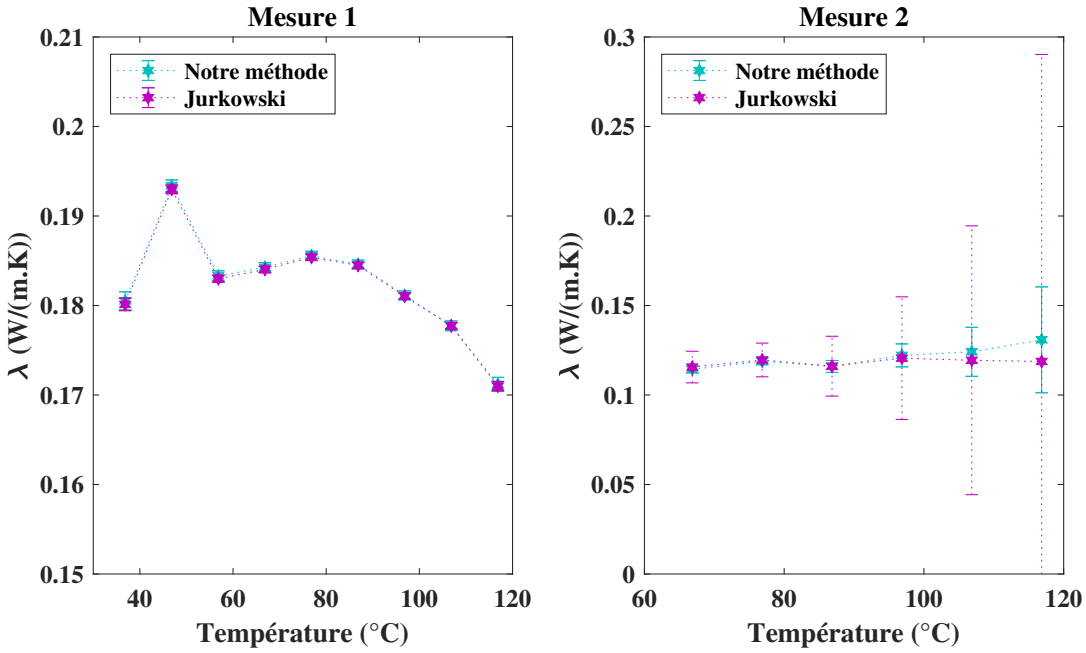


FIGURE III.37 – Comparaison entre les valeurs de conductivité de la phase solide identifiées par notre méthode inverse et les valeurs retrouvées par la méthode de Jurkowski pour un polypropylène homopolymère

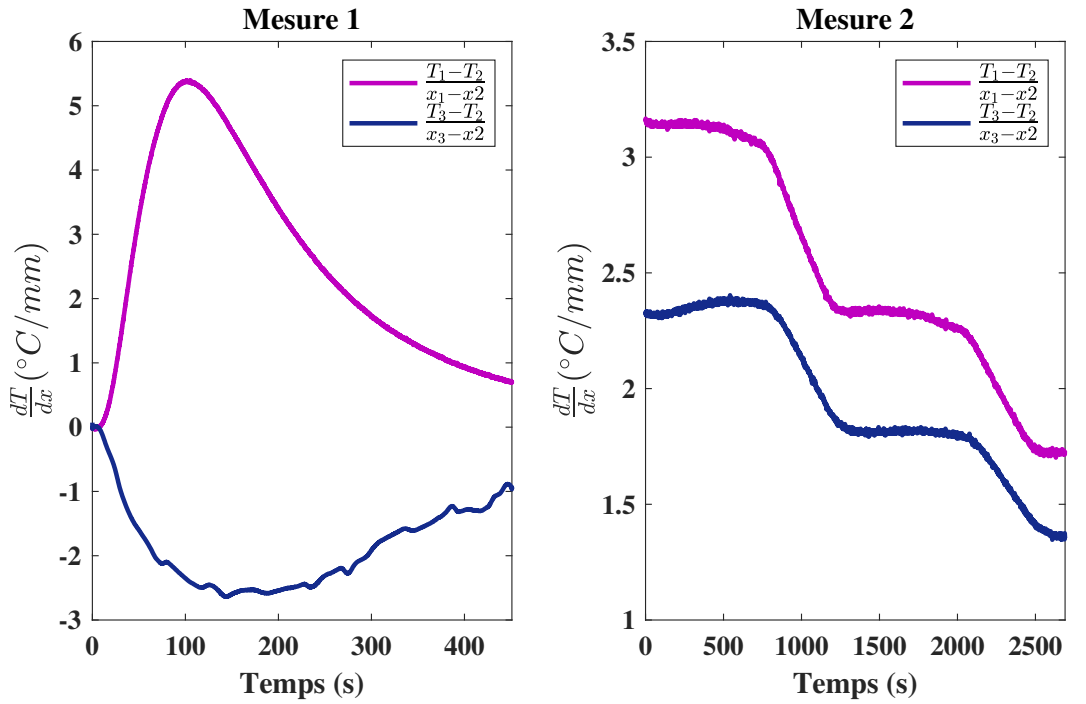


FIGURE III.38 – Gradients de température entre la peau et le centre de la matière des mesures 1 et 2

III.9.3 Analyse de la qualité de l'estimation de la conductivité thermique des phases liquide et solide

On a voulu observer dans cette section les gradients de température entre les bords et le centre pour les enregistrements de température de la phase liquide. Effectivement, les gradients de température ont un impact important sur l'identification de la conductivité thermique de la phase solide. Il est alors judicieux d'analyser si l'estimation des conductivités de la phase liquide est soumise à des contraintes similaires.

On présente sur la Figure III.39 les gradients de température entre la peau et le centre de la matière pour les mesures en phase liquide (Section III.9.1).

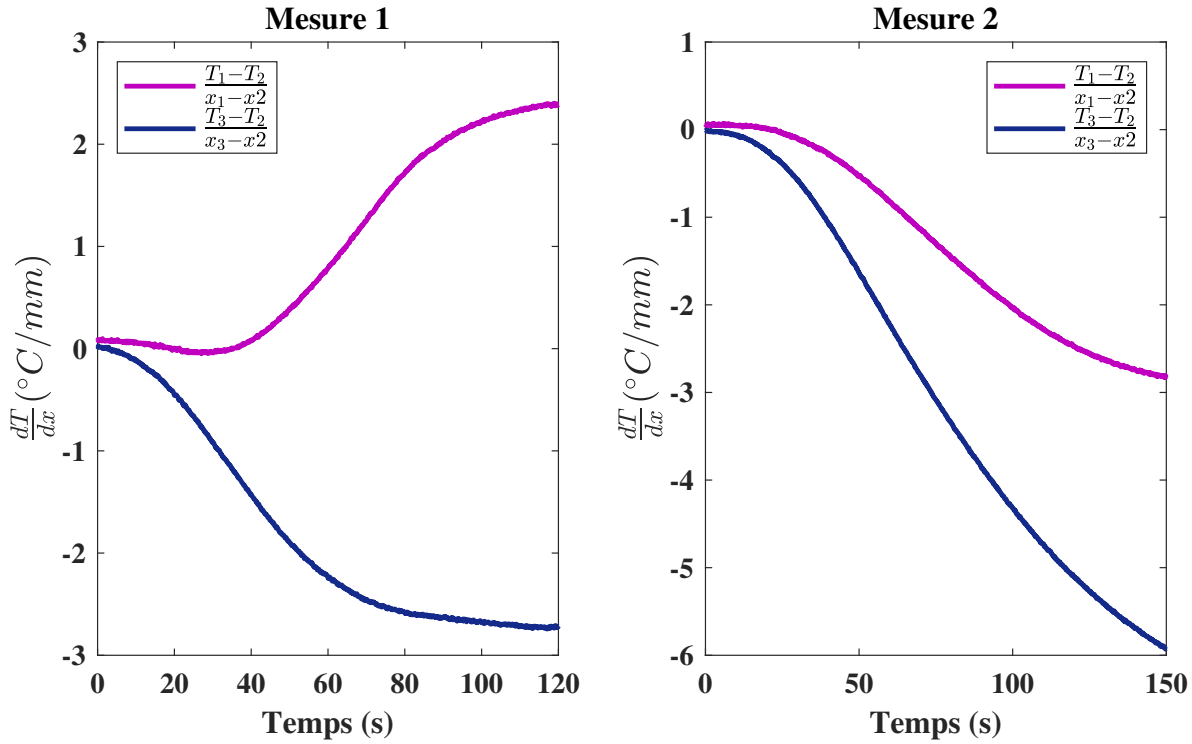


FIGURE III.39 – Gradients de température entre la peau et le centre de la matière des mesures 1 et 2 de la phase liquide

On remarque que le malgré le fait que les gradients de température de la mesure 2 sont de même signe, l'estimation de la conductivité thermique est toujours réalisable. La mesure 1 montre que le refroidissement de la température au centre du polymère est plus lent que les refroidissement aux limites. Cette constatation justifie pourquoi le nombre de conditionnement de cette mesure est le plus faible (Tableau III.11). Toutefois, ces gradients n'ont pas radicalement amplifié le nombre de conditionnement comme il a été observé dans le cas de la phase solide (Tableaux III.13 et III.14). Ce contraste peut être du à la condition initiale du problème thermique. En effet, la température initiale de la phase liquide est uniforme contrairement au cas de la phase solide qui débute à la fin de la cristallisation. Ainsi, à la fin de la cristallisation, les températures des trois thermocouples sont différentes vu qu'un gradient thermique est généré durant le refroidissement et la transformation. Il a été envisagé de calculer les températures initiales des autres points de l'épaisseur par une équation

parabolique estimée à partir des températures connues sur les trois thermocouples. Cette hypothèse est apte à générer une erreur cumulative au niveau du profil de température reconstruit et par la suite à fausser l'identification de la conductivité thermique. En réalité, les études précédentes, qui ont adopté la même stratégie d'identification, ont imposé un palier isotherme pour compléter la cristallisation et ensuite démarrer le refroidissement de la phase solide [18] [19]. On en déduit alors que la contrainte principale de l'identification de la phase solide provient du fait que la condition initiale n'est pas uniforme dans l'épaisseur de la matière. De plus, un écart de température élevé risque de rendre le problème inapproprié pour l'identification de la conductivité thermique.

III.10 Conclusion du troisième chapitre

La méthode inverse visant à identifier la conductivité thermique en fonction de la température et de la cristallinité relative est établie dans ce chapitre. La spécificité principale de cette étude porte sur la détermination de l'ensemble des conductivités identifiables pour chaque problème thermique. En effet, il a été constaté que les vitesses de refroidissement appliquées sur les surfaces du polymère jouent un rôle primordial dans la désignation des conductivités identifiables et l'exactitude de l'estimation. L'algorithme d'optimisation hybride qui combine l'algorithme génétique avec la méthode du point intérieur est apte à résoudre le problème non-linéaire ayant un grand nombre d'inconnues. La prise en compte des incertitudes sur les paramètres supposés connus du problème thermique a montré que l'estimation de la conductivité thermique est réalisable avec un pourcentage d'erreur de $\pm 10\%$. Cette méthode d'identification a été partiellement validée en comparant les valeurs identifiées à partir des mesures expérimentales des phases liquide et solide, avec les résultats obtenus par une méthode déterministe préalablement réalisée. Il est cependant remarqué que le choix des modes de refroidissement impacte significativement la possibilité de résoudre le problème thermique. L'objectif du chapitre suivant consiste à appliquer la méthode inverse développée sur des mesures expérimentales afin d'estimer l'évolution de la conductivité thermique en cours de cristallisation ainsi que celles des phases amorphe et solide.

Chapitre IV

Application de la méthode inverse sur un polypropylène homopolymère en cours de cristallisation

Sommaire

IV.1 Introduction **160**
IV.2 Le polypropylène isotactique **160**
IV.3 Caractérisation des propriétés thermophysiques du polypropylène MOPLEN **161**
IV.3.1 Chaleur spécifique du PP MOPLEN 161
IV.3.2 Masse volumique du PP MOPLEN 162
IV.3.3 Conductivité thermique du PP MOPLEN 164
IV.4 Cinétique de cristallisation du polypropylène MOPLEN **169**
IV.5 Application de la méthode inverse développée au cas du PP MOPLEN . . **170**
IV.5.1 Identification de la conductivité thermique du PP MOPLEN amorphe 172
IV.5.2 Identification de la conductivité thermique du PP MOPLEN solide 175
IV.5.3 Identification de la conductivité en cours de cristallisation 178
IV.6 Étude numérique de l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la cristallinité relative **194**
IV.7 Conclusion du quatrième chapitre **198**

IV.1 Introduction

L'objectif principal de ce chapitre est d'appliquer la méthode inverse établie sur des mesures expérimentales de température au coeur de la matière. La stratégie d'identification est ici mise en oeuvre sur un polypropylène isotactique dont les propriétés thermophysiques et la cinétique de cristallisation ont été caractérisées précédemment [20]. Une campagne de mesures expérimentales est effectuée afin d'enregistrer l'évolution de la température en cours de cristallisation, pour 8 modes de refroidissement différents. L'intérêt de varier les vitesses de refroidissement est d'élargir la plage de cristallisation sur laquelle les conductivités thermiques sont identifiées. La méthode inverse est en premier lieu appliquée pour retrouver les conductivités thermiques des phases liquide et solide. Les résultats obtenus sont comparés avec les conductivités thermiques déterminées par des moyens de caractérisation classique (plaque chaude gardée et méthode flash). L'identification est par la suite réalisée sur la phase de cristallisation tout en prenant en compte l'incertitude associée à la résolution du problème inverse. Les conductivités identifiées, en fonction de la température et de la cristallinité relative, sont comparées avec celles issues de la loi de mélange afin d'évaluer la fiabilité de cette dernière. Dans le but de proposer une interprétation aux évolutions de conductivités thermiques trouvées, la germination et la croissance des cristaux du polypropylène sont observées microscopiquement sous lumière polarisée. Par ailleurs, la conductivité thermique équivalente d'un milieu semi-cristallin "modèle" est numériquement calculée, à partir du logiciel en éléments finis Comsol Multiphysics©, pour différents taux de cristallinité. L'évolution de la conductivité obtenue est alors comparée avec les évolutions observées avec l'identification. L'impact de la croissance des sphérolites dans la matrice amorphe ainsi que la résistance thermique de contact entre les phases amorphes et semi-cristallines d'une part et entre les cristaux qui entrent en contact d'autre part sont mis en question. Ces observations ont pour but de mettre en relief les mécanismes complexes qui influencent la conduction du flux thermique dans un milieu semi-cristallin durant la croissance des cristaux.

IV.2 Le polypropylène isotactique

Pour appliquer la méthode inverse définie pour caractériser la conductivité thermique d'un polymère durant sa cristallisation, nous avons fait le choix d'étudier le polypropylène isotactique (iPP). Le MOPLEN HP556E conçu par LyondellBasell a été sélectionné. Il a été préalablement caractérisé par Amiridine [20] pour l'étude de la cristallisation des polymères induite par un écoulement extensionnel. Ce polypropylène est un homopolymère faisant partie de la famille des polyoléfines et il est fréquemment utilisé dans les procédés de mise en forme tels que l'injection, l'extrusion et le soufflage de film. Il existe différents grades d'iPP possédant des masses molaires faibles ou élevées. Ils se caractérisent par une température de transition vitreuse aux alentours de -10°C, dépendamment du grade utilisé, et leur température de fusion se trouve autour de 164°C. Le taux de cristallinité du polypropylène isotactique peut atteindre 70%.

Le PP est un polymère utilisé dans de nombreux secteurs en raison de sa dureté et sa très forte résistance aux chocs mécaniques. Le polypropylène est très présent aujourd'hui dans le secteur industriel, notamment dans les domaines qui ont recours aux produits chimiques dans leurs procédés de fabrication. En effet, il se distingue par ses propriétés chimiques inertes, comme le polyéthylène. Il est également largement utilisé dans le secteur automobile pour sa flexibilité,

sa forte résistance à la chaleur et sa légèreté par rapport aux autres thermoplastiques. De plus, il est rencontré dans le secteur des emballages alimentaires et pharmaceutiques étant donné que le polypropylène ne favorise pas la croissance de bactéries à sa surface. Depuis plusieurs années, le PP est devenu un polymère de grande consommation dû à sa résistance en fatigue et en flexion, son prix bon marché et le fait d'être un bon isolant électrique. Il est également recyclé plus aisément que les autres thermoplastiques grâce à sa composition homogène et sa capacité d'être fondu et remodelé plusieurs fois sans perdre significativement ses propriétés.

IV.3 Caractérisation des propriétés thermophysiques du polypropylène MOPLEN

En premier lieu, notre étude se focalise sur la caractérisation des propriétés thermophysiques du polypropylène amorphe et semi-cristallin. La connaissance de la masse volumique $\rho(T, \alpha)$ et de la chaleur spécifique $c_p(T, \alpha)$ est en effet nécessaire pour exécuter le calcul direct. En outre, les conductivités thermiques du polymère semi-cristallin λ_{sc} et amorphe λ_a sont caractérisées pour valider partiellement les résultats de la méthode inverse, en dehors de la cristallisation.

IV.3.1 Chaleur spécifique du PP MOPLEN

La chaleur spécifique du PP MOPLEN est caractérisée à partir de la DSC modulée et le protocole expérimental adopté est détaillé dans la Section I.5.1. La DSC à flux de chaleur utilisée dans cette étude est un appareil $TA\ Q200$ calibré en flux et en température par de l'indium pur (In). Les échantillons utilisés sont scellés dans une capsule en Aluminium et ont une masse comprise entre 7 et 8 mg. En premier lieu, le polymère est fondu à une température de 200°C et maintenue à cette température pour quelques minutes dans le but d'effacer son histoire thermique. Le polymère est ensuite refroidi jusqu'à 20°C pour ensuite réaliser les mesures en mode modulé. L'intérêt de ce premier cycle est d'assurer un bon contact entre le polymère et la capsule. L'évolution de la chaleur spécifique du PP MOPLEN en fonction de la température est représentée sur la Figure IV.1. On distingue ainsi la chaleur spécifique de la phase solide en amont de la phase de fusion, et la phase amorphe obtenu après la fusion complète des cristaux. La chaleur spécifique de ces deux états suit une évolution linéaire en fonction de la température dont les équations et les coefficients de détermination figurent dans le Tableau IV.1.

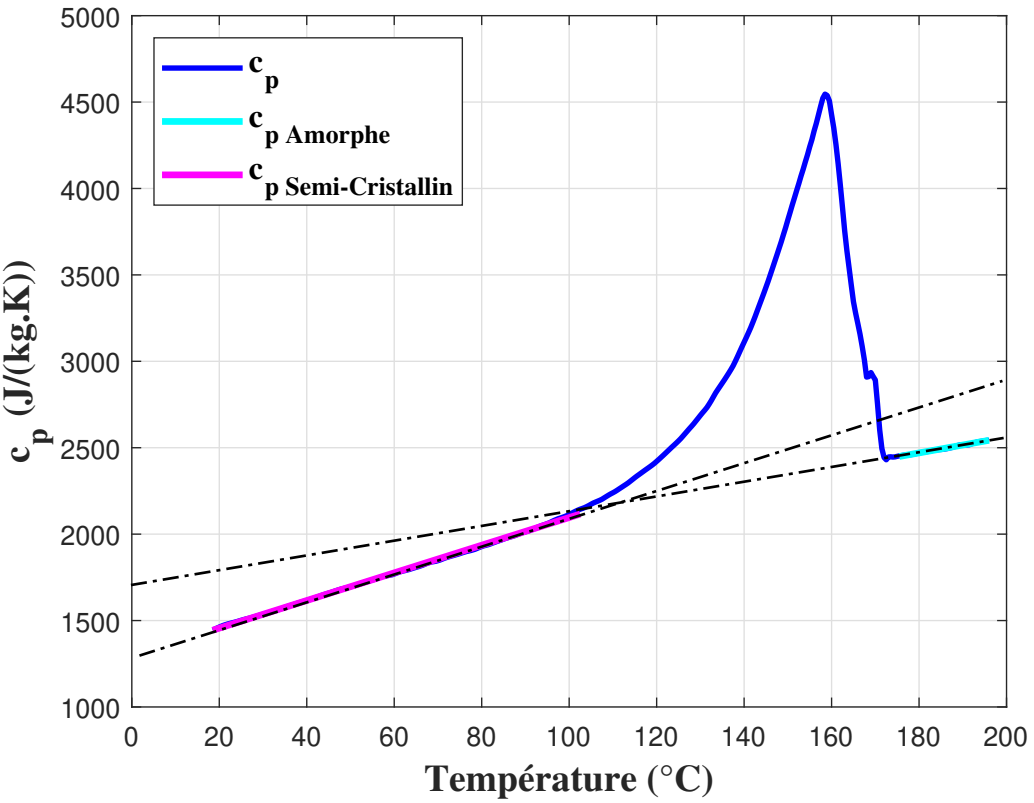


FIGURE IV.1 – Variation de la chaleur spécifique du PP MOPLEN en fonction de la température

TABLEAU IV.1 – Chaleur spécifique des phases amorphe et solide du PP MOPLEN en fonction de la température

Phase	$c_p(T)$ $[J/(kg.K))]$	R^2
Semi-cristalline	$8 \times T[°C] + 1296$	0,9986
Amorphe	$4,561 \times T[°C] + 1649$	0,9931

IV.3.2 Masse volumique du PP MOPLEN

La variation expérimentale du volume spécifique du PP MOPLEN en fonction de la température pour différentes isobares a été précédemment mesurées par Amiridine [20] à l'aide du PvT-xT [201]. L'évolution du volume spécifique a été enregistrée pour une vitesse de refroidissement de 2 K/min et sous des pressions de 25, 50, 75 et 100 MPa.

IV.3.2.1 Modèle de Tait

Le modèle de Tait est un modèle semi-empirique provenant de la fonction de partition liée à différentes grandeurs thermodynamiques et décrivant les diagrammes PvT [239]. Ce modèle est composé de deux domaines qui prennent en compte l'état amorphe et l'état semi-cristallin. L'équation du modèle de Tait représente l'évolution du volume spécifique de la phase liquide en fonction de deux paramètres A et π à estimer [240] :

$$\frac{v_0 - v}{pv_0} = \frac{A}{\pi + p} \tag{IV.1}$$

Cette expression a été modifiée par Tamman [241] sous la forme suivante :

$$v = v_0(T)[1 - C\ln(1 + \frac{P}{B(T)})] \tag{IV.2}$$

Où $v_0(T)$ représente la variation du volume spécifique à pression atmosphérique en fonction de la température, $B(T)$ est une fonction de la température (MPa), C une constante universelle considérée égale à 0,0894 et P la pression (MPa).

Hieber [242] a montré qu'il est possible de représenter le diagramme PvT d'un matériau amorphe en ayant recours à 10 paramètres et en supposant que la température de transition vitreuse T_g évolue linéairement avec la pression :

$$T_g = b_5 + b_6 P \tag{IV.3}$$

La variation du volume spécifique à pression atmosphérique en fonction de la température est décrite par les équations IV.4 et IV.5.

$$v_0(T) = b_{1s} + b_{2s}(T - b_5) \quad si \;\; T < T_g \tag{IV.4}$$

$$v_0(T) = b_{1l} + b_{2l}(T - b_5) \quad si \;\; T > T_g \tag{IV.5}$$

La fonction $B(T)$ est décrite par les équations IV.6 et IV.7.

$$B(T) = b_{3s} exp(-b_{4s}(T - b_5)) \quad si \;\; T < T_g \tag{IV.6}$$

$$B(T) = b_{3l} exp(-b_{4l}(T - b_5)) \quad si \;\; T > T_g \tag{IV.7}$$

IV.3.2.2 Application du modèle de Tait

Le modèle de Tait a été appliqué en remplaçant la température de transition vitreuse T_g par la température de début de cristallisation. L'obtention des paramètres empiriques permet ainsi d'interpoler l'évolution du volume spécifique du polymère en fonction de la température pour une pression prédéfinie. Il est rappelé que le polymère est soumis à une pression de 12 *bar*

selon le protocole expérimental établi. La variation de la masse volumique du PP MOPLEN a ainsi été obtenue pour une pression de 12 *bar* et les équations décrivant sa variation, en fonction de la température, pour les phases solide et liquide ainsi que les coefficients de détermination, sont représentées dans le Tableau suivant :

TABLEAU IV.2 – Masse volumique des phases amorphe et solide en fonction de la température

Phase	$\rho(T)$ [kg/m^3]	R^2
Semi-Cristalline	$-0,4058 \times T[°C] + 882,8$	0,9908
Amorphe	$-0,5585 \times T[°C] + 830,8$	0,9998

IV.3.3 Conductivité thermique du PP MOPLEN

IV.3.3.1 Conductivité thermique du PP MOPLEN amorphe

La mesure de la conductivité thermique des matériaux à l'état liquide est plus délicate que les mesures en solide et est moins abordée par les outils de caractérisation classiques. Dans ce contexte, les mesures de la diffusivité thermique du PP liquide (amorphe) sont réalisées par la méthode flash à l'aide d'un porte échantillon conçu spécialement pour les matériaux pâteux et liquides [13]. Les mesures sont réalisées à partir d'un appareil LFA 457 de NETZSCH. Les Figures IV.2a et IV.2b représentent respectivement l'ensemble du porte échantillon monté et l'ensemble éclaté. Le matériau de l'étude est placé à l'intérieur de l'anneau de maintien de l'échantillon et entre les deux disques en métal. Les deux disques sont couverts d'une couche de graphite pour assurer un maximum d'absorption de flux par l'échantillon, soumis à une excitation par pulse de laser, et augmenter son émissivité du côté capteur. La conception de ce porte échantillon conduit au fait que le système étudié est tri-couche. En effet, la couche centrale est le matériel dont la diffusivité thermique est inconnue alors que les couches inférieure et supérieure correspondent aux disques métalliques dont les propriétés thermophysiques sont connues avec exactitude.

Les problèmes de conduction d'un système tri-couche ont été résolus analytiquement par Lee [243]. La solution analytique a été par la suite utilisée par Farooq *et al.* [244]. Le modèle établi par Lee est basé sur les hypothèses suivantes :

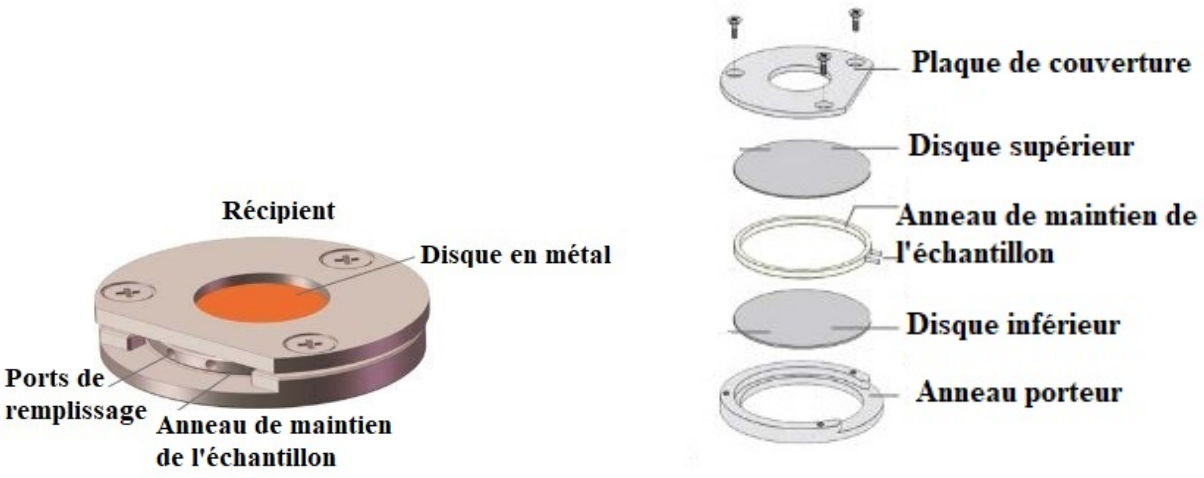
- chacune des couches du système est homogène.
- le flux de chaleur dissipé est unidirectionnel.
- les pertes thermiques à la surface du matériel sont négligées.
- les résistances thermiques de contact entre les couches ne sont pas considérées.

L'évolution de la température sur la face arrière du système tri-couche excité par un pulse laser (Figure IV.3) est exprimée par la formule suivante :

$$T(L_1+L_2+L_3,t) = T_{\max}\left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\omega_1\chi_1 + \omega_2\chi_2 + \omega_3\chi_3)\exp\left[-(i^2\pi^2)Fo_i^*\right]}{\omega_1\chi_1\cos(\gamma_n\omega_1) + \omega_2\chi_2\cos(\gamma_n\omega_2) + \omega_3\chi_3\cos(\gamma_n\omega_3) + \omega_4\chi_4\cos(\gamma_n\omega_4)}\right] \tag{IV.8}$$

Avec :

$$\chi_1 = \frac{C_1}{C_3}\frac{\eta_3}{\eta_1} + \frac{C_1}{C_2}\frac{\eta_2}{\eta_1} + \frac{C_2}{C_3}\frac{\eta_3}{\eta_2} + 1 \tag{IV.9}$$



(a) (b)

FIGURE IV.2 – Porte échantillon liquide d'après NETZSCH : (a) Ensemble monté (b) Ensemble éclaté

$$\chi_2 = \frac{C_1}{C_3}\frac{\eta_3}{\eta_1} - \frac{C_1}{C_2}\frac{\eta_2}{\eta_1} + \frac{C_2}{C_3}\frac{\eta_3}{\eta_2} - 1 \tag{IV.10}$$

$$\chi_3 = \frac{C_1}{C_3}\frac{\eta_3}{\eta_1} - \frac{C_1}{C_2}\frac{\eta_2}{\eta_1} - \frac{C_2}{C_3}\frac{\eta_3}{\eta_2} + 1 \tag{IV.11}$$

$$\chi_4 = \frac{C_1}{C_3}\frac{\eta_3}{\eta_1} + \frac{C_1}{C_2}\frac{\eta_2}{\eta_1} - \frac{C_2}{C_3}\frac{\eta_3}{\eta_2} - 1 \tag{IV.12}$$

$$\omega_1 = \frac{\eta_1}{\eta_3} + \frac{\eta_2}{\eta_3} + 1 \tag{IV.13}$$

$$\omega_2 = \frac{\eta_1}{\eta_3} + \frac{\eta_2}{\eta_3} - 1 \tag{IV.14}$$

$$\omega_3 = \frac{\eta_1}{\eta_3} - \frac{\eta_2}{\eta_3} + 1 \tag{IV.15}$$

$$\omega_4 = \frac{\eta_1}{\eta_3} - \frac{\eta_2}{\eta_3} - 1 \tag{IV.16}$$

γ sont les racines positives de l'équation suivante :

$$\chi_1 \cos(\gamma\omega_1) + \chi_2 \cos(\gamma\omega_2) + \chi_3 \cos(\gamma\omega_3) + \chi_4 \cos(\gamma\omega_4) = 0 \tag{IV.17}$$

Où C_i est la capacité thermique volumique, η_i est la racine carré du temps de diffusion thermique de la couche i et $i = 1, 2, 3$.

Le nombre de Fourier de chaque couche est alors exprimé de la façon suivante :

$$Fo_i^* = \frac{a_i t_{1/2}}{L_i^2} = \frac{t_{1/2}}{\eta_i^2} \tag{IV.18}$$

Où a_i est la diffusivité thermique de la couche i et L_i son épaisseur.

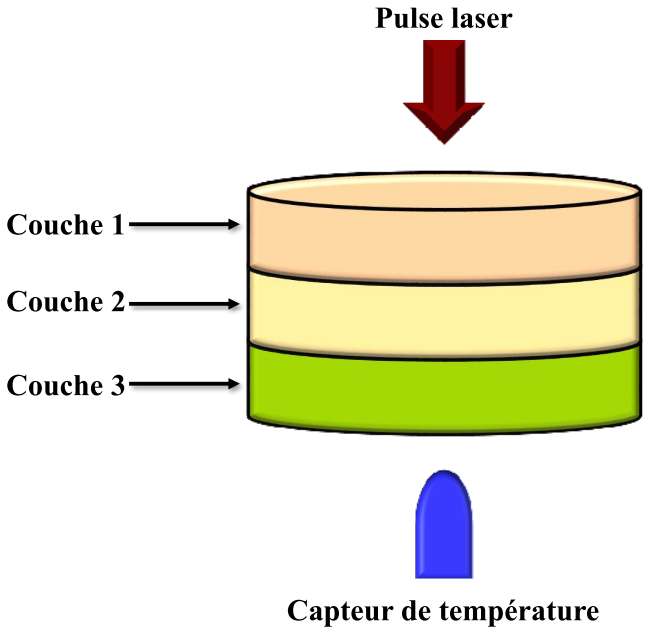


FIGURE IV.3 – Modèle tri-couche

Ce modèle analytique a été utilisé afin de retrouver la diffusivité thermique du PP MOPLEN à l'état fondu pour des températures comprises entre 170°C et 200°C. Trois mesures distinctes de la diffusivité sont réalisées à la même température. Les pulses laser d'une même isotherme sont décalés de 4 à 5 minutes pour assurer l'évacuation de la chaleur de l'échantillon entre deux pulses. Le principe de mesure à l'aide de ce porte échantillon consiste à injecter le matériau liquide à travers des ports de remplissage situés dans l'anneau de maintien (Figure IV.2a). Cependant, dans notre cas, le PP fondu ne peut pas être manuellement injecté même s'il s'agit d'une petite quantité. Par conséquent, une pièce en polypropylène de forme cylindrique est placée dans la cavité de l'anneau et entre les deux disques du porte échantillon. Les dimensions de la pièce sont adaptées à celles de l'anneau : 1,5 mm d'épaisseur et 15 mm de diamètre. La température du four est ensuite élevée progressivement jusqu'à $165°C$ afin de fondre complètement l'échantillon. Au-delà de la température de fusion, des isothermes, aux températures prédéfinies, sont programmées pour effectuer les mesures de diffusivité thermique.

A partir de la diffusivité, la conductivité thermique est déduite étant donné que la masse volumique (Section IV.3.2) et la chaleur spécifique (Section IV.3.1) ont déjà été caractérisées. On observe sur la Figure IV.4 les valeurs moyennes obtenues par le modèle tri-couche de Lee et qui sont en bon accord avec les valeurs de conductivité du PP fondu figurant dans la littérature [245] [246] [247] [248]. On associe également à ces valeurs les barres d'erreur calculées à partir des écarts-types des diffusivités thermiques, mesurées trois fois à la même température, et les incertitudes sur les mesures de ρ et c_p. En effet, l'incertitude relative sur la conductivité thermique calculée à partir de a, ρ et c_p est trouvée par l'équation suivante :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta c_p}{c_p} + \frac{\Delta\rho}{\rho} \tag{IV.19}$$

Les incertitudes relatives sur la chaleur spécifique et la masse volumique sont de 5% et 1% respectivement (Section III.8.3.1).

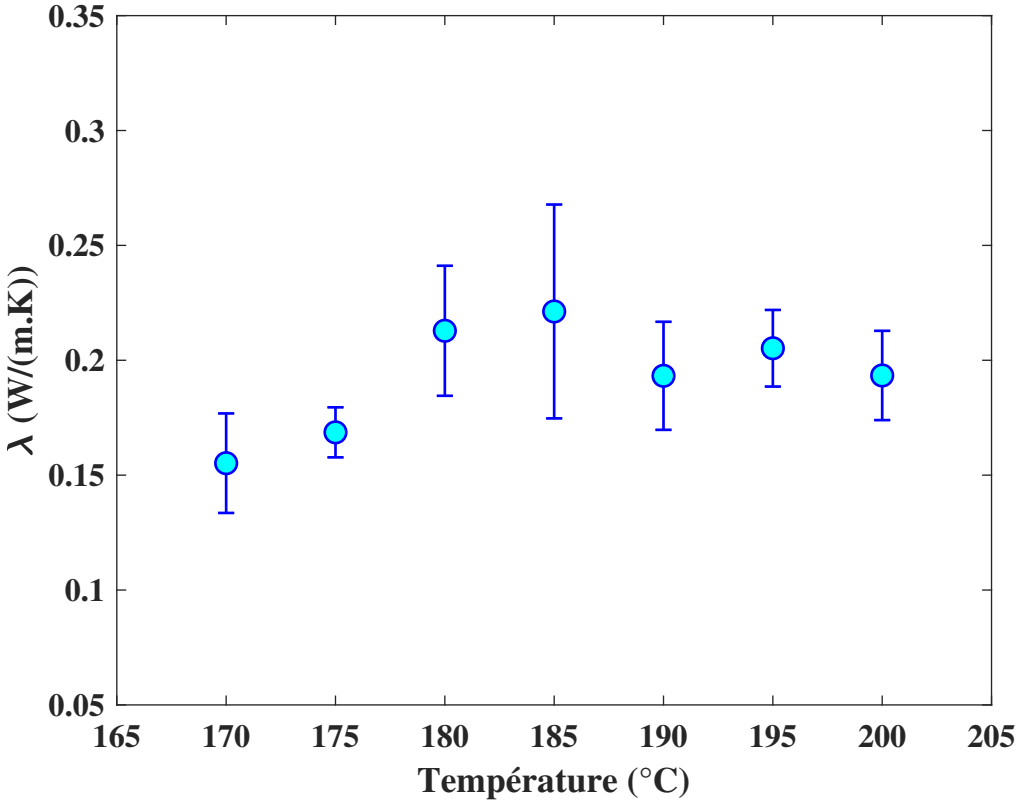


FIGURE IV.4 – Conductivité thermique du PP MOPLEN amorphe en fonction de la température

IV.3.3.2 Conductivité thermique du PP MOPLEN solide

Des mesures de conductivité du polymère solide sont réalisées à l'aide de la plaque chaude gardée (Section I.5.3.1) sur une plage de températures comprises entre 30°C et 110°C. La plaque chaude gardée, représentée sur la Figure IV.5, a été développée au laboratoire LTEN et permet de mesurer la conductivité du matériau solide sur une gamme de température allant de 20°C à 150°C. Cette gamme de température est limitée en raison de l'huile qui joue le rôle de fluide de régulation.

Les mesures sont effectuées sur trois échantillons différents dont l'épaisseur est faible par rapport à ses dimensions dans le plan ($15 \times 15 \times 1,5\ mm^3$). Une garde thermique constituée du même matériau est placée sur sa périphérie pour limiter les pertes thermiques dans le plan. L'évolution de la conductivité thermique du PP semi-cristallin en fonction de la température est présentée sur la Figure IV.6. On peut remarquer que celle-ci peut-être considérée comme constante. Chaque mesure de conductivité à un niveau de température est répétée sur des échantillons différents pour en tirer un écart-type représentatif de la dispersion des valeurs. On associe alors aux valeurs moyennes de la conductivité thermique les barres d'erreur comme montré sur la Figure IV.6.

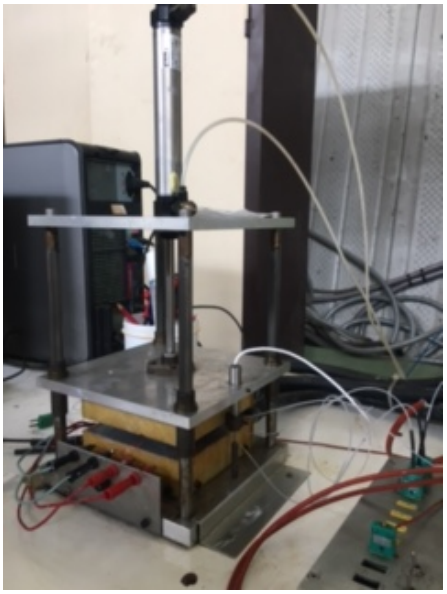


FIGURE IV.5 – Plaque chaude gardée conçue au laboratoire LTEN

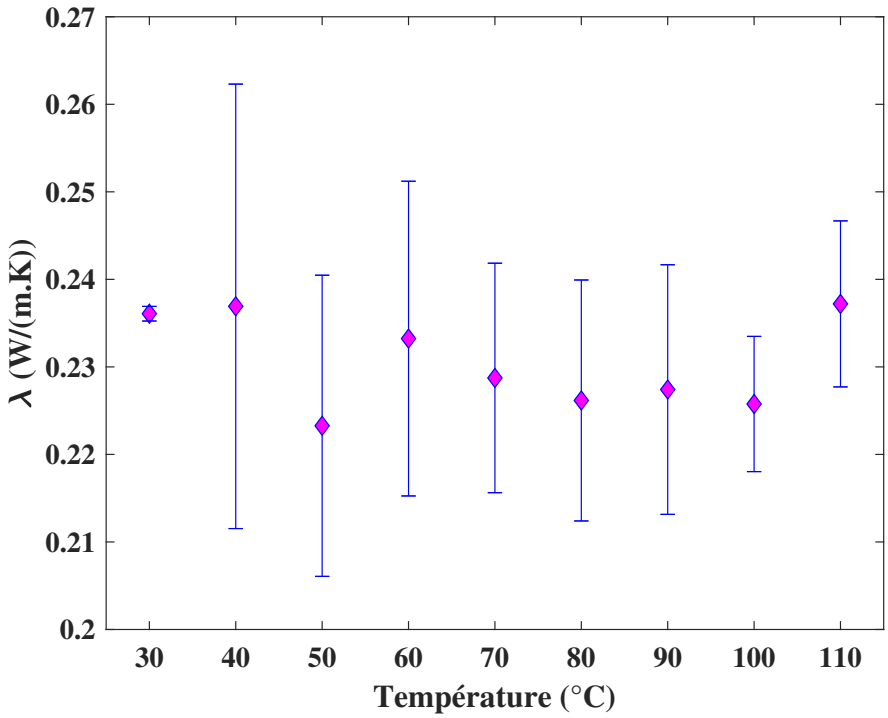


FIGURE IV.6 – Conductivité thermique du PP MOPLEN solide en fonction de la température

IV.4 Cinétique de cristallisation du polypropylène MOPLEN

La cinétique de cristallisation du PP MOPLEN a été récupérée des travaux de Amiridine qui a eu recours à la calorimétrie différentielle classique et à la nanocalorimétrie différentielle à balayage [20]. Les valeurs du coefficient d'Avrami K_{av} ainsi que son exposant n sont représentés sur la Figure IV.7 en fonction de la température. On rappelle que les fonctions cinétiques de Nakamura [39] [40] et d'Avrami [34] [35] sont liées par la relation suivante : $K_{Nak} = K_{av}^{\frac{1}{n}}$. L'évolution du coefficient de Nakamura en fonction de la température est alors déduite (Figure IV.8) et implémentée dans le modèle numérique. Il est noté que le coefficient d'Avrami n obtenu par DSC classique possède une valeur proche de 3 ce qui correspond à une germination instantanée et à une structure cristalline de type sphérolitique. La morphologie cristalline est par la suite vérifiée par observation microscopique sous lumière polarisée (Section IV.5.3.3).

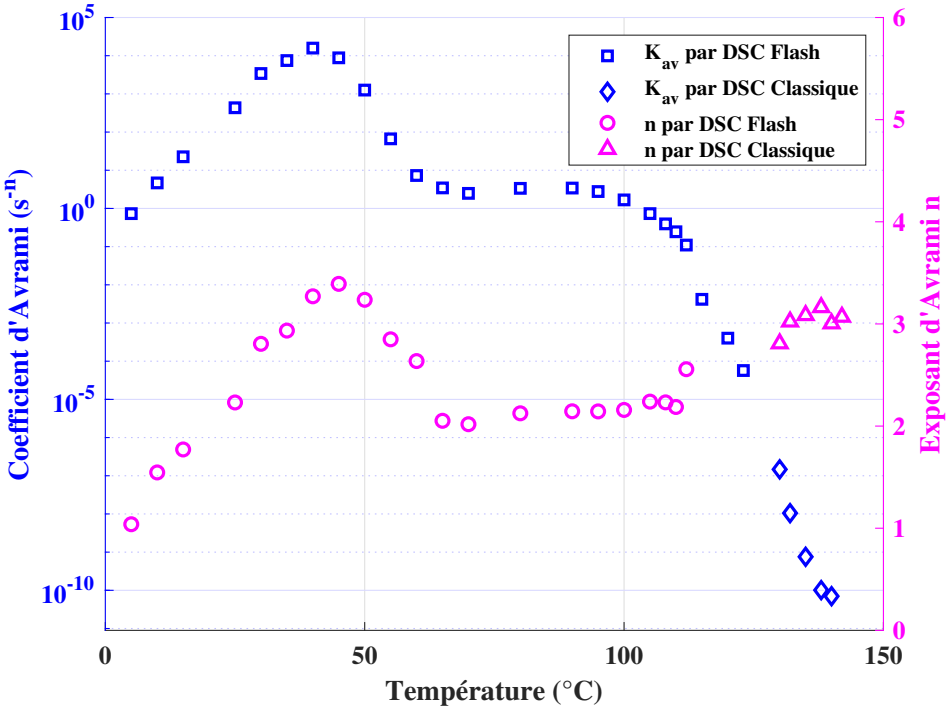


FIGURE IV.7 – Paramètres d'Avrami du PP MOPLEN [20]

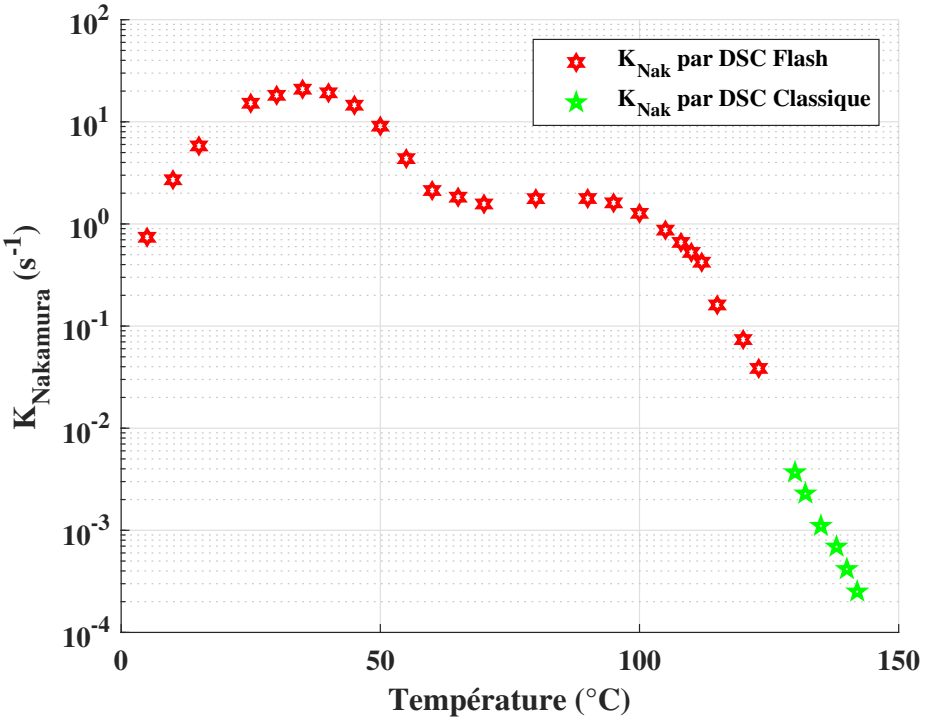


FIGURE IV.8 – Coefficients de Nakamura du PP MOPLEN [20]

IV.5 Application de la méthode inverse développée au cas du PP MOPLEN

Des mesures de température obtenues à partir du moule instrumenté sont réalisées pour différents modes de refroidissement (Section II.2). Les cycles consécutifs appliqués consistent à fondre entièrement la matière à une température de 200°C et de la maintenir à cette température quelques minutes afin d'effacer son histoire thermique. Un refroidissement par circulation d'air ou d'eau dans la partie mobile du moule et dans les plateaux de la presse est ensuite effectué. Le Tableau IV.3 récapitule les modes de refroidissement appliqués pour chaque mesure. Le nombre de mesures réalisées sur une même pièce de PP moulée est limitée à 8 afin d'éviter la dégradation de la matière qui induirait des erreurs au niveau de l'identification de la conductivité thermique. En outre, la solidification de la matière exerce des contraintes sur les thermocouples qui risquent de se briser à force de répéter les cycles de fusion et de refroidissement.

L'intérêt de varier les modes de refroidissement adoptés entre les différentes mesures est d'élargir la plage de cristallisation sur laquelle le problème inverse est résolu. En outre, il a été démontré dans le chapitre précédent que certains modes de refroidissement ne sont pas aptes à la résolution de la méthode inverse (Section III.5.2). Ainsi, il se peut qu'une mesure réalisée pour certains modes de refroidissement ne soit pas adéquate pour l'identification de la conductivité thermique des trois étapes (amorphe, en cours de cristallisation, semi-cristallin).

Tableau IV.3 – Les modes de refroidissement appliqués sur le PP MOPLEN

Mesure	Circuit de refroidissement dans la plaque supérieure de la presse	Circuit de refroidissement dans la plaque inférieure de la presse	Circuit de refroidissement dans le moule	Vitesse de refroidissement moyenne au centre ($°C/min$)
1	Eau	Eau	Eau	25
2	Air	Air	Air	3,2
3	Eau	Eau	Aucun circuit de refroidissement	12,9
4	Aucun circuit de refroidissement	Aucun circuit de refroidissement	Eau	2,6
5	Air	Eau	Air	12,58
6	Eau	Eau	Air	11,82
7	Air	Air	Eau	7
8 (Etat solide uniquement)	Eau	Eau	Eau	11,73

Pour chaque mesure, les enregistrements de température des trois thermocouples sont implémentés dans la méthode inverse ainsi que la masse volumique $\rho(T, \alpha)$, la chaleur spécifique $c_p(T, \alpha)$ et la cinétique de cristallisation $K_{Nak}(T)$. Le problème inverse est résolu grâce à l'algorithme génétique couplé avec la méthode du point intérieur. Les réglages des paramètres de chacun de ces deux algorithmes sont listés dans les Tableaux IV.4 et IV.5.

Tableau IV.4 – Valeurs des paramètres de l'algorithme génétique

Paramètres	Valeurs
Nombre d'individus de la population	40
Nombre maximal de génération	10000
Limite de la fonction objectif	0,03°C
Tolérance sur la fonction objective	10^{-8}°C
Fonction de recombinaison	Recombinaison heuristique
Borne supérieure de la conductivité thermique	0,3 $W/(m.K)$
Borne inférieure de la conductivité thermique	0,1 $W/(m.K)$

On rappelle que l'écart type du bruit de mesure de la température est de 0,025°C (Section III.6.2). La limite de la fonction objectif de l'algorithme génétique est fixée à 0,03°C et est supérieure à celle de la méthode du point-intérieur qui est égale à 0,025°C. Cela garantie que le calcul d'optimisation se fait également par la méthode du point-intérieur qui assure la convergence vers le minimum global (Section III.6.3.3). Toutefois, la fonction objectif n'atteindra jamais une valeur proche du bruit de mesure étant donné que les incertitudes sur les paramètres supposés connus accentuent l'écart de température entre le profil expérimental

et le profil numérique. De ce fait, c'est la tolérance sur l'évolution de la fonction objectif de l'algorithme génétique et la tolérance sur la longueur de pas de la méthode déterministe qui mettent fin au calcul.

TABLEAU IV.5 – Valeurs des paramètres de la méthode du point-intérieur

Paramètres	Valeurs
Tolérance sur la longueur de pas	10^{-6} $W/(m.K)$
Nombre maximal d'évaluation de la fonction objectif	50000
Limite de la fonction objectif	0,025°C
Méthode d'approximation de la matrice Hessienne	BFGS
Borne supérieure de la conductivité thermique	0,3 $W/(m.K)$
Borne inférieure de la conductivité thermique	0,1 $W/(m.K)$

IV.5.1 Identification de la conductivité thermique du PP MOPLEN amorphe

La première étape de la méthode consiste à identifier la conductivité thermique du polymère à l'état fondu. Les inconnues du problème thermique sont alors les conductivités correspondantes à des niveaux de température compris entre 200°C et le début de la cristallisation. Cette plage de température diffère d'un cas à l'autre dépendamment de la température de début de cristallisation pilotées par la vitesse de refroidissement. Les valeurs de conductivités obtenues sont représentées sur la Figure IV.9.

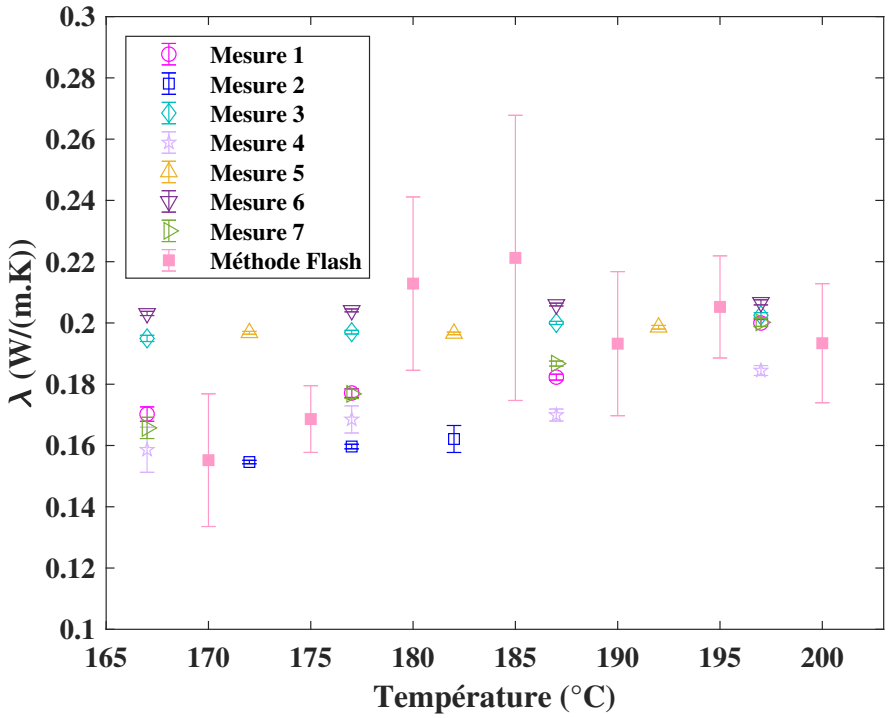


FIGURE IV.9 – Comparaison des valeurs de conductivité thermique identifiées par la méthode inverse avec les valeurs obtenues par la méthode flash, à l'état amorphe

Remarquons que les barres d'erreur des identifications, calculées à partir des matrices de variance-covariance (Section II.6.2.6), sont presque négligeables. Les conductivités identifiées sont en très bon accord avec les valeurs obtenues par la méthode flash.

On présente sur la Figure IV.10 le profil de température de la mesure 6, calculé à partir des conductivités thermiques identifiées, en phase amorphe. Le résidu de température est bien centré et atteint le bruit de mesure expérimental. Les évolutions de la sensibilité de la température par rapport aux conductivités thermiques identifiées sont présentées sur la Figure IV.11. Les erreurs relatives associées à l'identification (Figure IV.12) sont alors déduites ainsi que la matrice de corrélation (Équation IV.20). On remarque que les paramètres inconnus ne sont pas corrélés. Ils peuvent donc être identifiés avec une grande précision. Cette étude est effectuée pour tous les autres modes de refroidissement adoptés (Tableau IV.3) et on trouve que l'identification est réalisable avec la même précision.

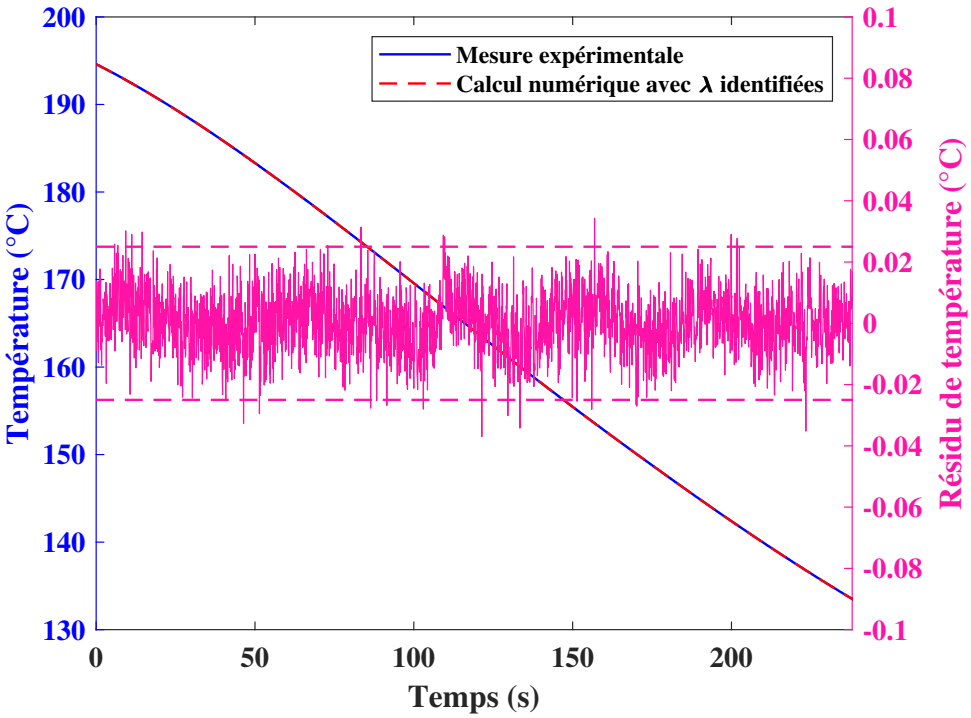


FIGURE IV.10 – Comparaison entre la mesure et le profil de température reconstruit au centre suite à l'identification des conductivités thermiques de la phase amorphe, et résidus associés

$$cor(\lambda) = \begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} \lambda_{152°C} & \lambda_{162°C} & \lambda_{172°C} & \lambda_{182°C} & \lambda_{192°C} \end{array} \\ \begin{pmatrix} 1 & -0,615 & 0,556 & -0,199 & 0,205 \\ & 1 & -0,674 & 0,486 & -0,181 \\ & & 1 & -0,538 & 0,430 \\ & & & 1 & -0,320 \\ & & & & 1 \end{pmatrix} \end{array} \begin{array}{c} \\ \lambda_{152°C} \\ \lambda_{162°C} \\ \lambda_{172°C} \\ \lambda_{182°C} \\ \lambda_{192°C} \end{array} \quad \text{(IV.20)}$$

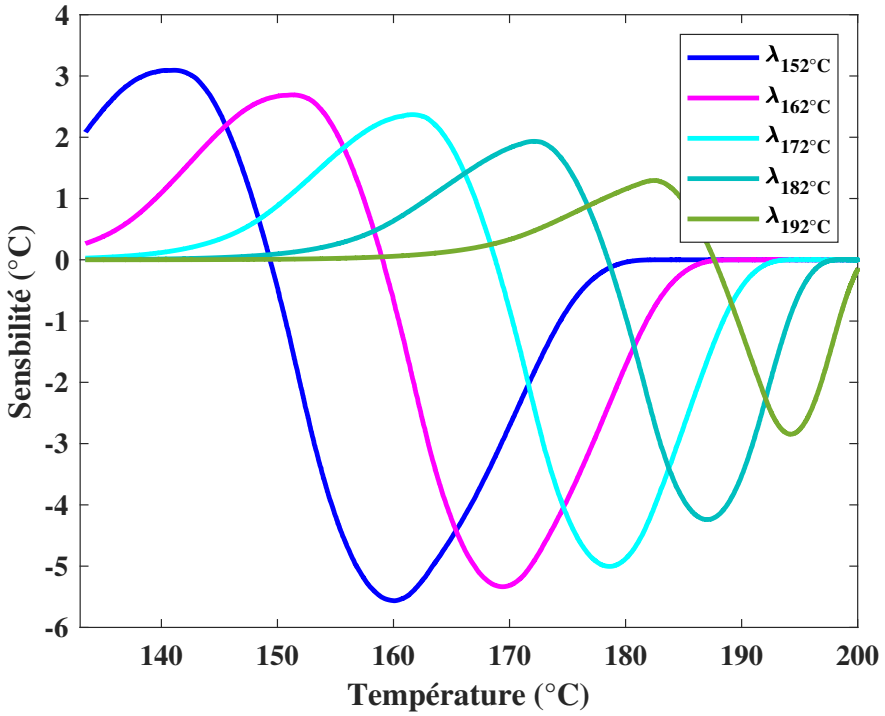


FIGURE IV.11 – Évolution des sensibilités de la température par rapport aux conductivités dans la phase amorphe

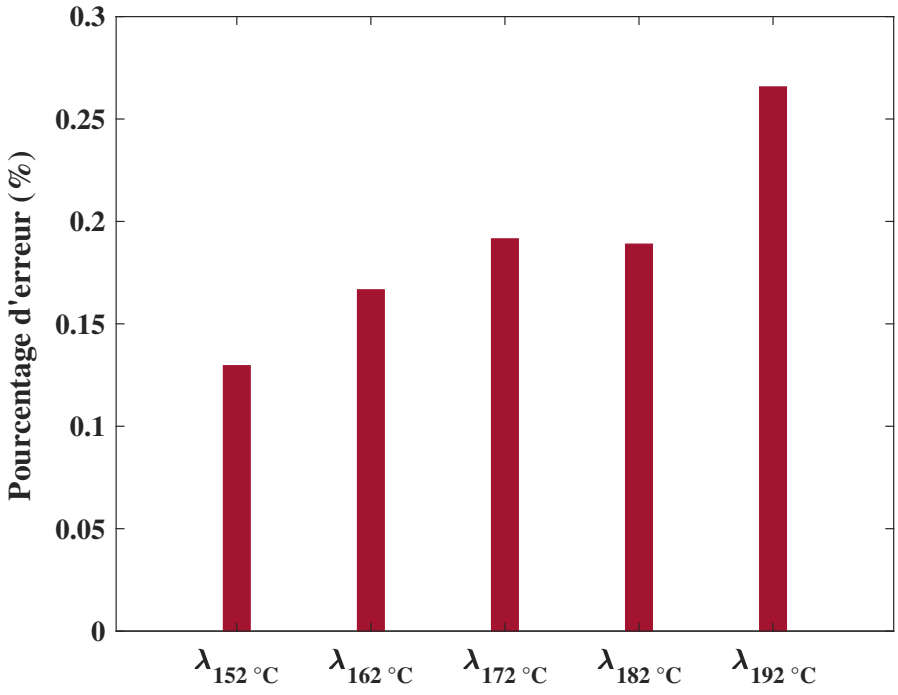


FIGURE IV.12 – Pourcentages d'erreur sur les conductivités thermiques identifiées en phase amorphe

IV.5.2 Identification de la conductivité thermique du PP MOPLEN solide

Le même calcul d'identification est réalisé pour estimer les conductivités thermiques de la phase solide. Cependant, il a été remarqué que les mesures de température des différents cas de refroidissement ne sont pas toutes adéquates pour identifier la conductivité de la phase semi-cristalline. En effet, le gradient thermique doit être suffisant pour que la température soit sensible aux paramètres inconnus que l'on cherche à identifier. Cependant un gradient trop grand peut accentuer les corrélations (Section III.9.2). De plus, il est possible qu'une condition initiale uniforme dans l'épaisseur du polymère favorise l'identification de la conductivité thermique, à partir des mesures de température durant le refroidissement. Par conséquent, une mesure additionnelle (8 dans le Tableau IV.3) a été réalisée en chauffant la pièce à une température de 120°C et la refroidissant par circulation d'eau dans le piston du moule et dans les deux plateaux de la presse. L'objectif de cette procédure est de valider l'hypothèse de l'influence de la condition initiale sur l'identification.

Suite à l'exploitation des mesures issues du moule instrumenté, les mesures 3, 6 et 8 ont permis d'identifier les conductivités thermiques du PP MOPLEN à l'état solide. En effet, ces modes de refoidissement n'ont pas induit des gradients de température élevés contrairement aux autres mesures qui n'ont pas aboutit à des valeurs de conductivité thermique correctes. Les résultats obtenus sont comparés avec les mesures de la plaque chaude gardée comme montré sur la Figure IV.13. Les barres d'erreur associées à l'identification sont calculées à partir de la matrice de variance-covariance (Section II.6.2.6).

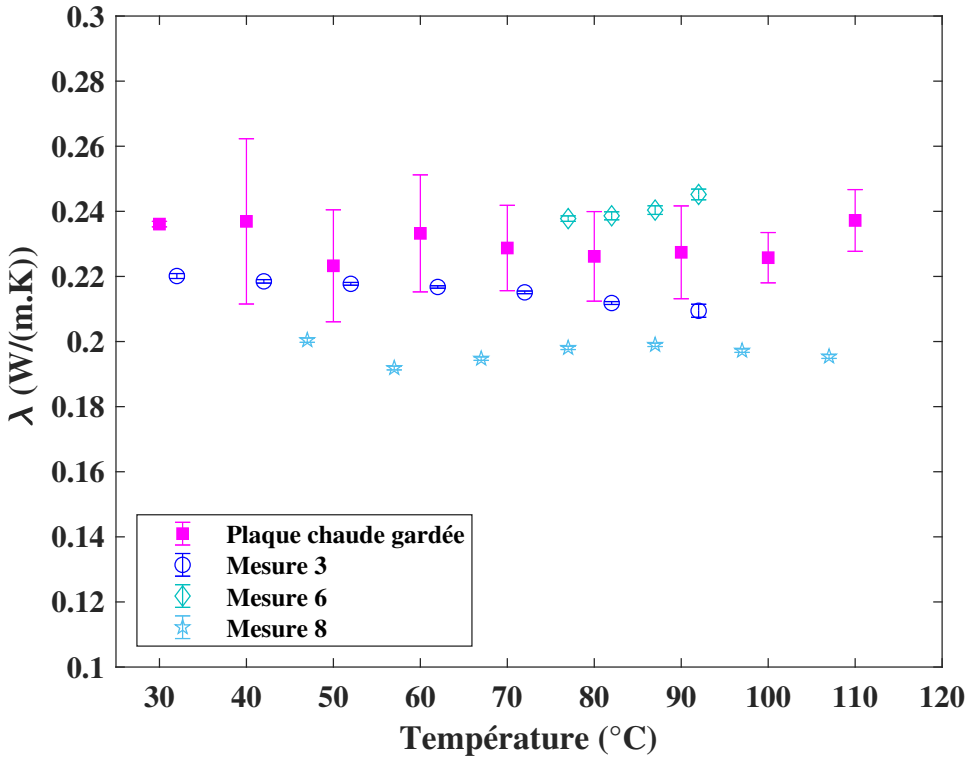


FIGURE IV.13 – Comparaison des valeurs de conductivité thermique identifiées par la méthode inverse avec les valeurs obtenues par la plaque chaude gardée, à l'état solide

Le polymère est à l'état solide à la fin de la cristallisation mais la structure des cristaux ne sont pas nécessairement similaires entre les différents cycles de refroidissement. En effet, la nucléation ainsi que la dynamique des chaînes moléculaires jouent un rôle important dans la détermination des structures semi-cristallines [249]. Cette dernière impacte fortement les propriétés finales du matériel. De plus, la nucléation des cristaux, des polymères à l'état fondu, est typiquement hétérogène due à la présence des impuretés qui jouent le rôle de catalyseurs [250]. Cette constatation peut expliquer la différence entre les conductivités thermiques identifiées pour les trois modes de refroidissement. En revanche, les valeurs identifiées sont en bon accord avec les conductivités retrouvées dans des travaux précédents [47] [18] [201] [251]. Il est cependant noté que les pourcentages de cristaux, en fin de cristallisation, sont presque similaires indépendamment de la vitesse de refroidissement du polymère. Amiridine [20] a étudié la cristallisation anisotherme du polypropylène isotactique pour des vitesses de refroidissement comprises entre 1 $°C/min$ et 20 $°C/min$ et a obtenue des enthalpies de cristallisation très semblables.

Le profil de température reconstruit avec les valeurs de λ identifiées est comparé avec la mesure expérimentale du troisième mode de refroidissement (Figure IV.14). La sensibilité de la température par rapport aux conductivités de la phase semi-cristalline est alors calculée (Figure IV.15) ainsi que la matrice de corrélation (Équation IV.21) et les erreurs d'identification (Figure IV.16). On en déduit que les conductivités thermiques de la phase semi-cristalline sont identifiables avec des erreurs d'estimation inférieures à 1%.

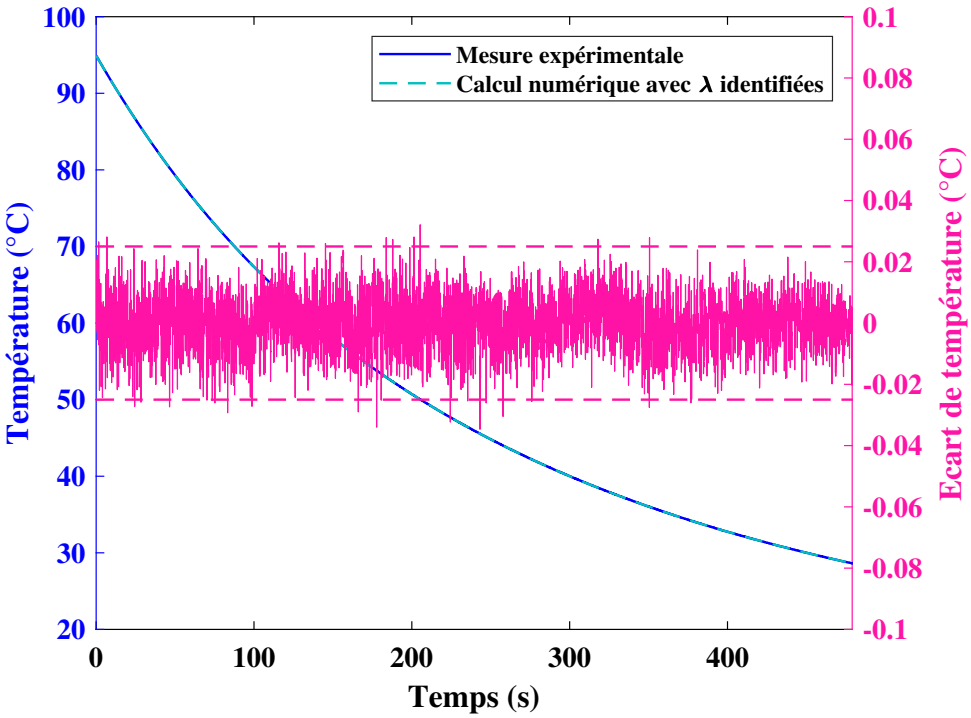


FIGURE IV.14 – Comparaison entre la mesure et le profil de température au centre reconstruit suite à l'identification des conductivités thermiques de la phase solide

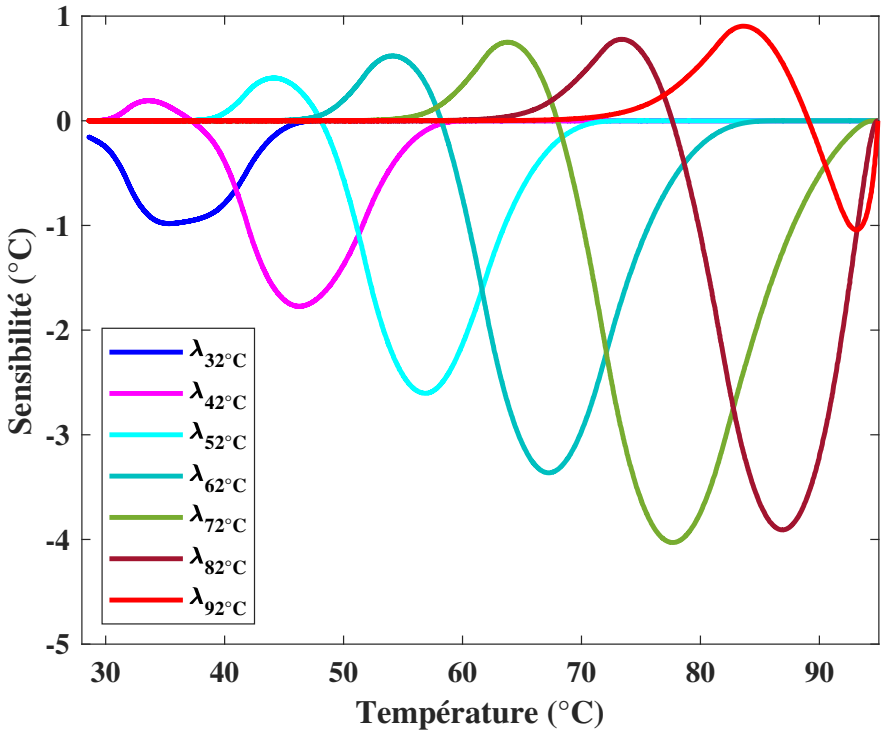


FIGURE IV.15 – Évolution des sensibilités de la température par rapport aux conductivités de la phase solide

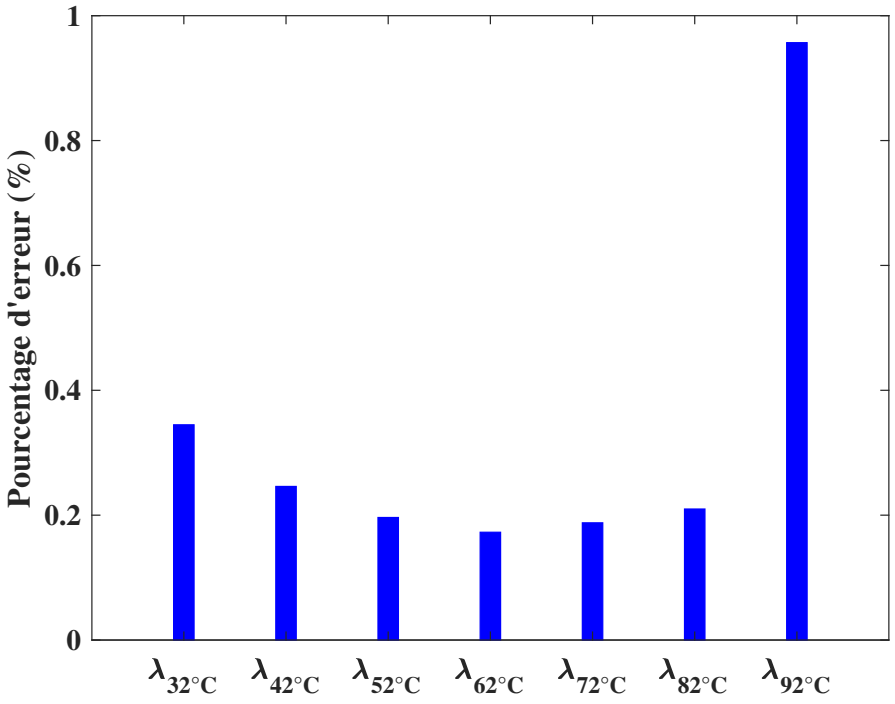


FIGURE IV.16 – Pourcentages d'erreur sur les conductivités thermiques identifiées, en phase solide

$$cor(\lambda) = \begin{array}{c} \begin{array}{ccccccc} \lambda_{32°C} & \lambda_{42°C} & \lambda_{52°C} & \lambda_{62°C} & \lambda_{72°C} & \lambda_{82°C} & \lambda_{92°C} \end{array} \\ \begin{pmatrix} 1 & -0,0883 & 0,0359 & -0,009 & 0,004 & -0,001 & 0,001 \\ & 1 & -0,083 & 0,063 & -0,019 & 0,01 & -0,003 \\ & & 1 & -0,136 & 0,114 & -0,024 & 0,047 \\ & & & 1 & -0,214 & 0,168 & -0,003 \\ & & & & 1 & -0,129 & 0,496 \\ & & & & & 1 & 0,307 \\ & & & & & & 1 \end{pmatrix} \end{array} \begin{array}{c} \lambda_{322°C} \\ \lambda_{42°C} \\ \lambda_{52°C} \\ \lambda_{62°C} \\ \lambda_{72°C} \\ \lambda_{82°C} \\ \lambda_{92°C} \end{array} \quad \text{(IV.21)}$$

En conséquence, la méthode inverse est partiellement validée. En effet, les identifications en dehors de la zone de cristallisation sont semblables aux mesures de conductivités obtenues à partir des outils expérimentaux de caractérisation. Cela confirme le fait que le modèle numérique développé ainsi que l'algorithme d'optimisation associé sont convenables pour cette étude.

IV.5.3 Identification de la conductivité en cours de cristallisation

Cette section est dédiée à l'identification de la conductivité en fonction de T et α à partir des mesures expérimentales relevées sur le moule instrumenté. La matrice de conductivité est définie pour chaque vitesse de refroidissement selon l'intervalle de température où la transformation a été observée. D'après l'étude de sensibilité par rapport à la discrétisation de la matrice (Section III.5.3), on adopte une discrétisation de l'intervalle de température de $\Delta T = 2$°C et une discrétisation de la cristallinité relative de $\Delta\alpha = 0,2$. On rappelle qu'en total 7 mesures sont réalisées dans la matière en cours de cristallisation. Il a été remarqué que parmis ces 7 mesures, 4 enregistrements ont un signal de cristallisation détectable. Le calcul d'identification, en cours de cristallisation, est alors effectuée à partir de ces mesures. L'incompatibilité des 3 mesures restantes avec la méthode d'estimation est rapportée dans le Section IV.5.3.4.

IV.5.3.1 Identification de la conductivité thermique à partir des enregistrements de température d'une mesure

Une première identification est réalisée à partir des enregistrements de température de la troisième mesure. La résolution du problème inverse consiste à estimer les conductivités thermiques des trois phases : liquide, en cours de cristallisation et solide. Les mesures de température de ce mode de refoidissement sont utilisées étant donné que la vitesse moyenne est autour de 12,9 $°C/min$ (Tableau IV.3) qui est la plus adaptée pour l'identification en cours de cristallisation comme montré dans la Section III.7. En premier lieu, le profil de température mesuré au centre est comparé avec l'évolution numérique calculée avec une loi de mélange basée sur les conductivités thermiques identifiées en phases amorphe et semi-cristalline (Figure IV.17). Une comparaison supplémentaire est réalisée en calculant le profil de température avec la loi de mélange basée sur les conductivités thermiques, en phases amorphes et semi-cristallines, issues des caractérisations expérimentales préalables (Sections IV.3.3.2 et V.4.3.1). L'intérêt d'ajouter ce deuxième profil est d'évaluer la fiabilité de la loi de mélange en s'affranchissant des possibles estimations inexactes de la méthode inverse

surtout en phase solide. On observe sur la Figure IV.18 que le résidu de température est radicalement amplifié, prouvant ainsi que la loi mélange n'est pas satisfaisante pour estimer la réponse thermique d'un polymère en cours de cristallisation.

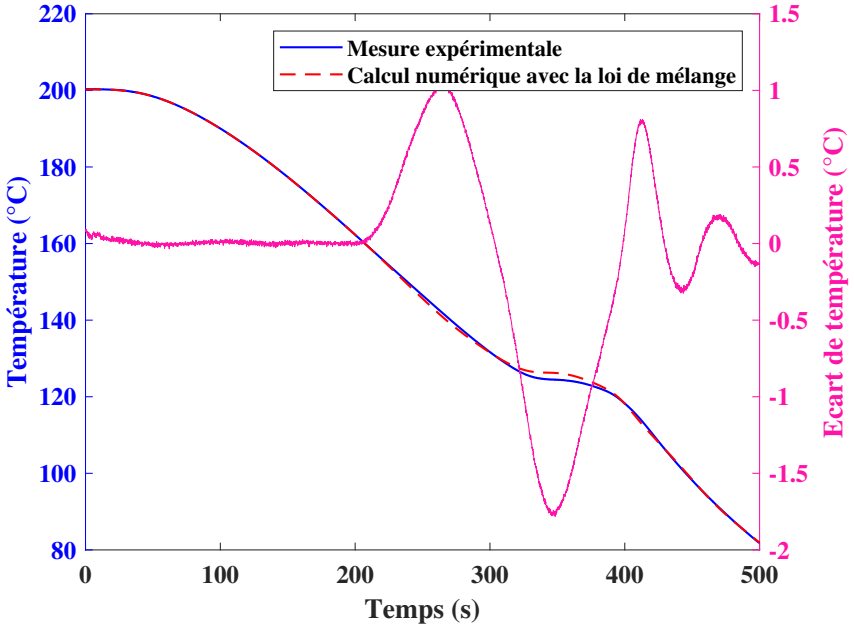


FIGURE IV.17 – Comparaison entre la mesure et le profil de température reconstruit au centre avec la loi de mélange

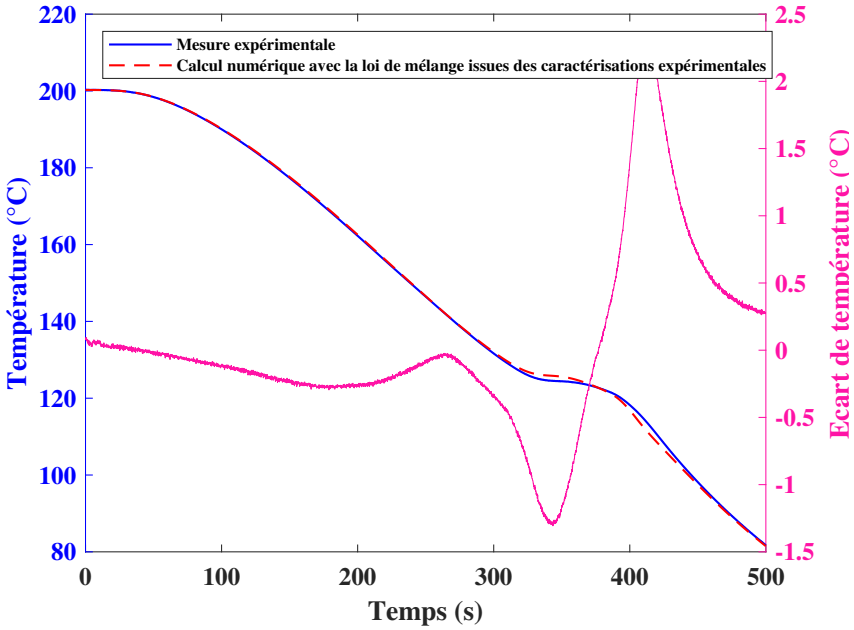


FIGURE IV.18 – Comparaison entre la mesure et le profil de température reconstruit au centre avec la loi de mélange basée sur les caractérisations expérimentales

On présente ensuite sur la Figure IV.19 le profil de température, du centre du polymère, reconstruit à partir des résultats de la méthode inverse. Il est ainsi remarqué que le résidu de température est centré mais dépasse le bruit de mesure expérimental. En effet, les potentiels sources d'erreur et d'incertitude traitées dans le troisième chapitre empêchent la reconstruction du profil de température avec plus d'exactitude. Il est alors impossible de réduire d'avantage le résidu de température. Toutefois, on retrouve que le profil de température reconstruit par les conductivités thermiques issues de la méthode inverse est plus juste que le profil calculé à partir de la loi de mélange. On regroupe sur la Figure IV.20 les résidus de température correspondant aux trois profils de température précédemment calculés. Le résidu de température correspondant aux résultats de notre méthode d'identification est, en effet, nettement inférieur à celui obtenu par la loi de mélange. Cette première observation manifeste le fait que la conductivité thermique n'est pas une propriété extensive et n'évolue pas linéairement en fonction du degré de transformation.

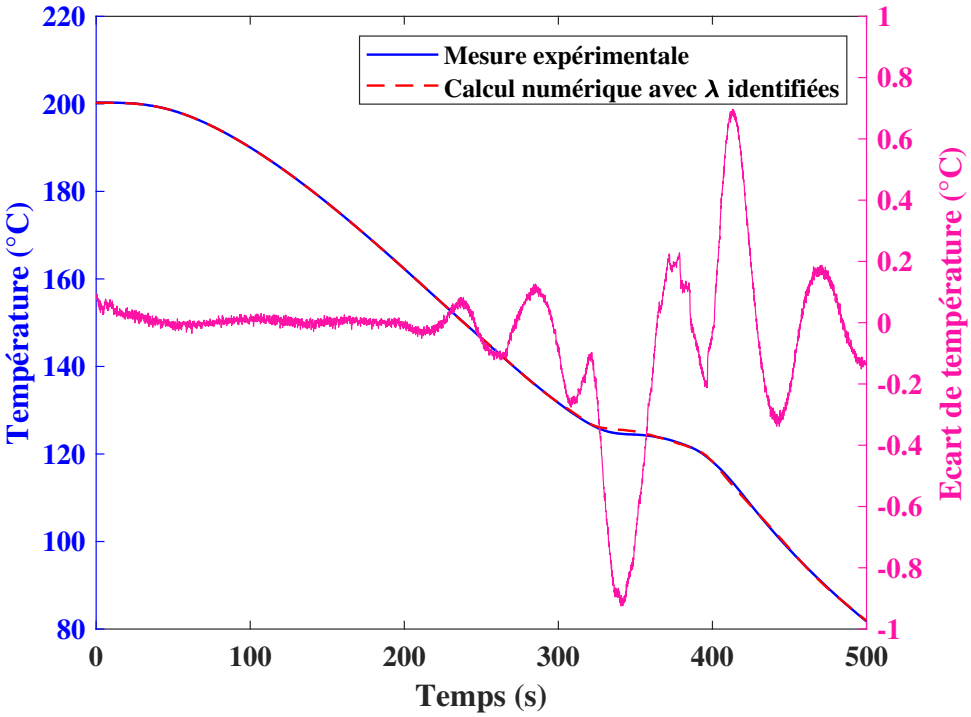


FIGURE IV.19 – Comparaison entre la mesure et le profil de température reconstruit au centre avec les conductivités thermiques issues de la méthode inverse

Afin d'exploiter les résultats de cette première identification, une étude de sensibilité est effectuée pour détecter les conductivités de la matrice qui ont le plus d'impact sur l'évolution de la température. Les conductivités de la matrice auxquelles la température est le plus sensible sont regroupées dans le Tableau IV.6 et les évolutions des sensibilités sont représentées sur la Figure IV.21. On trouve que ces conductivités thermiques ont un impact significatif sur l'évolution de la température, au coeur de la matière et en cours de transformation. Il est également constaté que les évolutions de ces sensibilités ne sont pas similaires ce qui réduit la possibilité qu'il y ait des corrélations entre les paramètres inconnus.

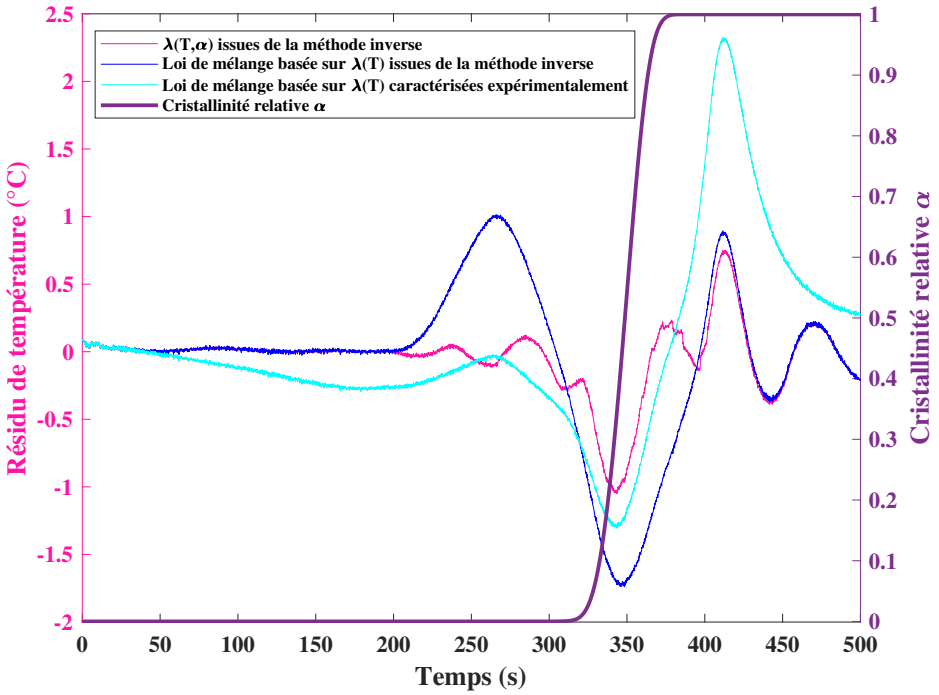


FIGURE IV.20 – Ecart de température correspondant à chacun des profils de température calculé à partir des conductivités thermiques issues de la méthode d'identification, la loi de mélange basée sur l'identification et la loi de mélange basée sur des caractérisations expérimentales

TABLEAU IV.6 – Composantes identifiables de la matrice de conductivité selon la troisième mesure

α / T (°C)	119	121	123	125	127
0				0,2608	0,12942
0,2			0,2625	0,1870	
0,4			0,2656	0,1936	
0,6		0,2469	0,2698	0,1926	
0,8		0,2724	0,2755	0,1642	
1	0,2843	0,2206			

L'étude de sensibilité est complétée par le calcul de la matrice de variance-covariance et des pourcentages d'erreur associés à l'identification (Equation II.16). La matrice de corrélation, reportée en Annexe A, permet d'évaluer les corrélations possibles entre les 14 paramètres inconnus. Parmi les différents coefficients de corrélation, deux coefficients ont des valeurs supérieures ou égaux à 0,83 signalant des corrélations élevées entre les conductivités thermiques correspondantes. Cependant, les autres coefficients de corrélations sont largement inférieurs à 1. Les pourcentages d'erreur sur les conductivités estimées sont présentés sur la Figure IV.22. Il est constaté que l'erreur d'estimation de la conductivité thermique, en fonction de la température et de la cristallinité relative, est comprise entre 1% et 20%. Les erreurs sur les conductivités, dont la cristallinité relative est comprise entre 0,2 et 0,8 sont supérieures

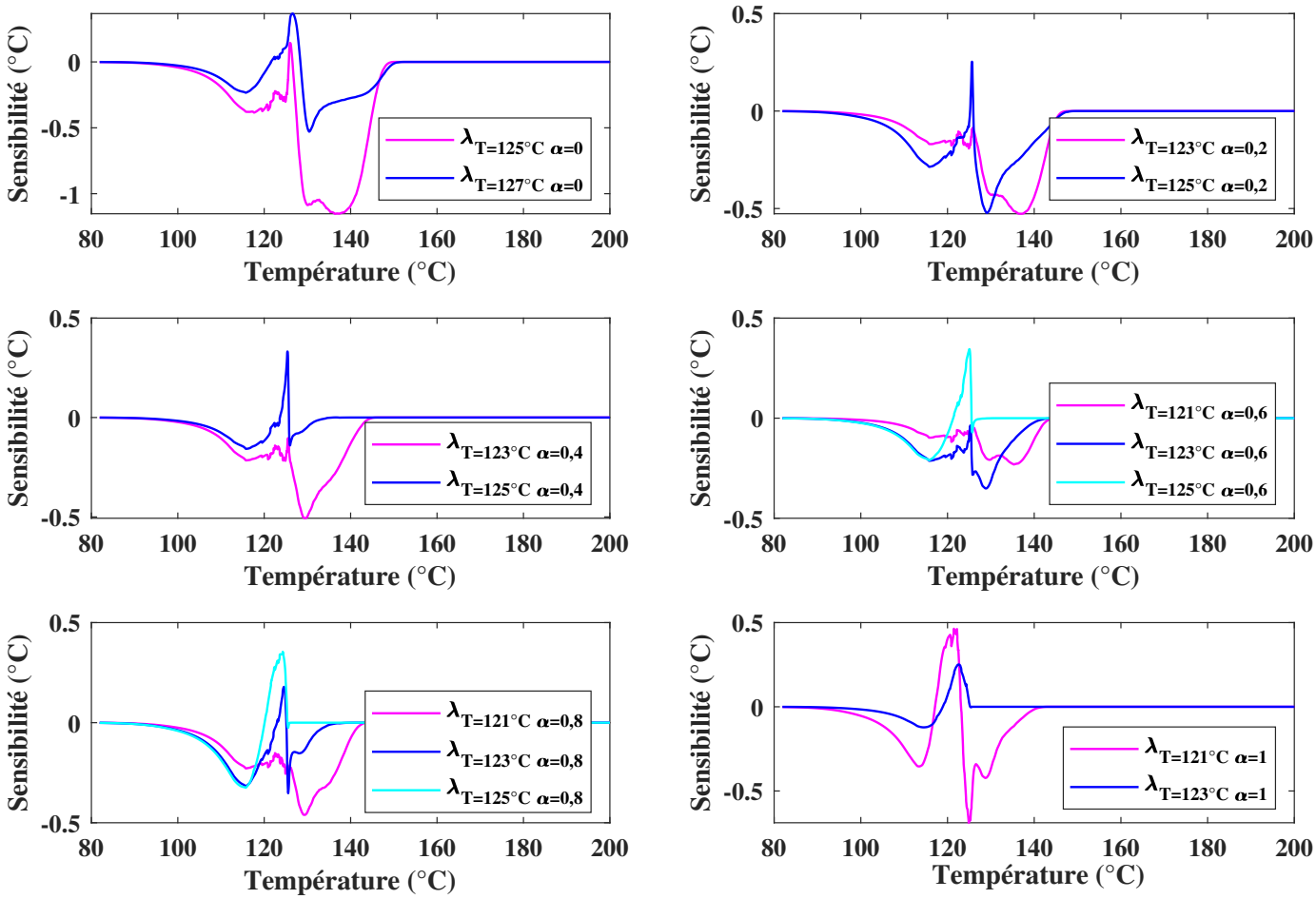


FIGURE IV.21 – Sensibilité de la température par rapport aux conductivités identifiées en cours de la cristallisation sur la mesure 3

que celles qui correspondent au début et à la fin de la cristallisation ($\alpha = 0$ et $\alpha = 1$ respectivement). Il est pourtant signalé que les conductivités thermiques ayant des cristallinités relatives α de 0 et de 1 et qui délimitent la marge de cristallisation ne correspondent pas aux conductivités thermiques des phases en dehors de la cristallisation. En effet, toutes les conductivités de la matrice ne sont autres que des valeurs intermédiaires qui permettent de calculer les conductivités thermiques intervenant dans le calcul numérique. C'est pour cette raison qu'on remarque un écart net entre les valeurs des conductivités thermiques du Tableau IV.6, notamment entre les niveaux de température de 123°C et 125°C. Les conductivités thermiques correspondantes à des combinaisons de température et de cristallinité relative intermédiaires (qui ne figurent pas dans la matrice) sont calculées par une double interpolation linéaire. Ce calcul est alors susceptible de compenser les écarts entre les conductivités thermiques de la matrice dépendamment des niveaux de température et de cristallinité relative. On conclut que ces valeurs ne sont pas les résultats finaux du problème inverse mais constituent une base essentielle pour estimer le profil d'évolution de la conductivité thermique, en fonction de la température et de la cristallinité relative, selon le problème thermique.

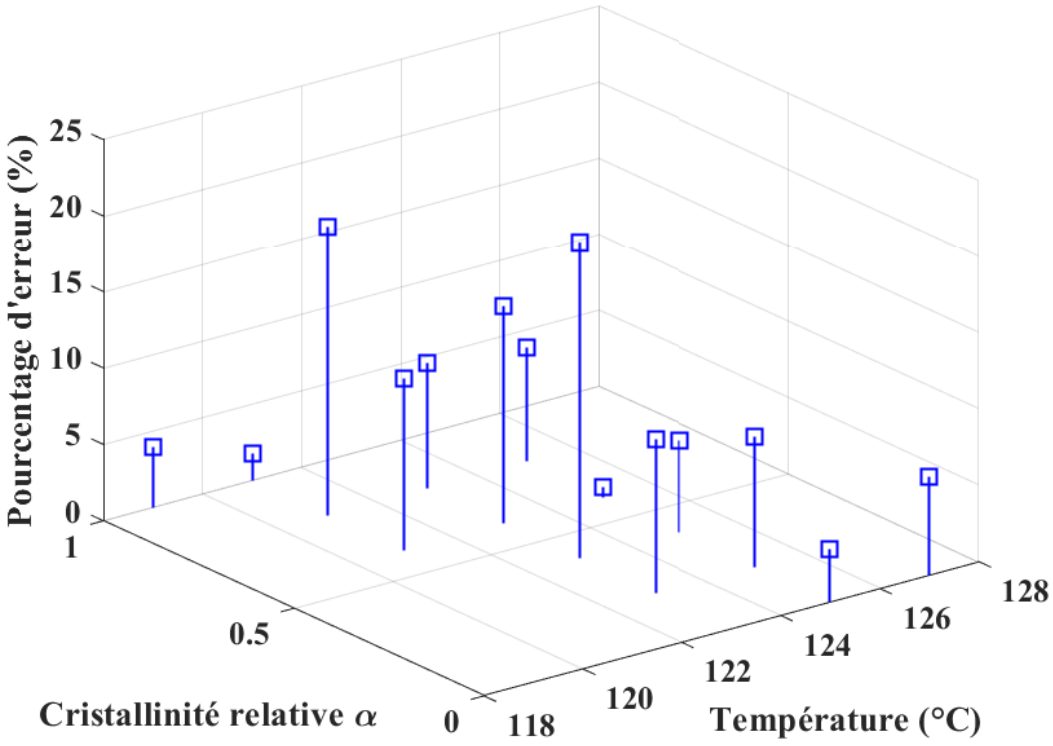


FIGURE IV.22 – Pourcentages d'erreur associés à l'identification de la conductivité thermique en cours de cristallisation

IV.5.3.2 Identification de la conductivité thermique à partir des enregistrements de température des autres mesures

La même stratégie d'identification a été mise en oeuvre pour les enregistrements de température des autres modes de refroidissement 1, 5 et 6. Les modes de refoidissement 3, 5 et 6 ont une vitesse moyenne comprise entre 11 $°C/min$ et 13 $°C/min$ qui assure une identification adéquate de la conductivité thermique en cours de cristallisation (Section III.7). La première mesure possède une vitesse moyenne autour de 25 $°C/min$, cependant la résolution du problème inverse a été possible et les résultats obtenus sont analysés dans la suite. Conformément à la constatation faite dans le troisième chapitre (Section III.3.3), la zone identifiable de la matrice de conductivité diffère d'un mode de refroidissement à l'autre. La Figure IV.23 regroupe les niveaux de température et de cristallinité relative correspondants aux conductivités thermiques identifiables par les enregistrements de quatre modes de refroidissement différents. La plage de température est presque invariable d'une mesure à l'autre contrairement aux niveaux de température associés aux niveaux de cristallinité relative. Des conductivités thermiques communes sont détectées entre les quatre mesures, cependant ces combinaisons ne sont pas physiquement similaires pour les différents cycles de refroidissement. Ainsi, pour deux mesures différentes, il se peut que certaines combinaisons de température et de cristallinité relative soient similaires mais la structure des cristaux ne soit pas nécessairement la même. Cette disparité peut avoir un impact sur la conductivité thermique qui

n'est pas une propriété extensive. L'ensemble des conductivités thermiques identifiées pour chaque cas de refroidissement, en fonction de la température et de la cristallinité relative, sont présentées sur la Figure IV.24.

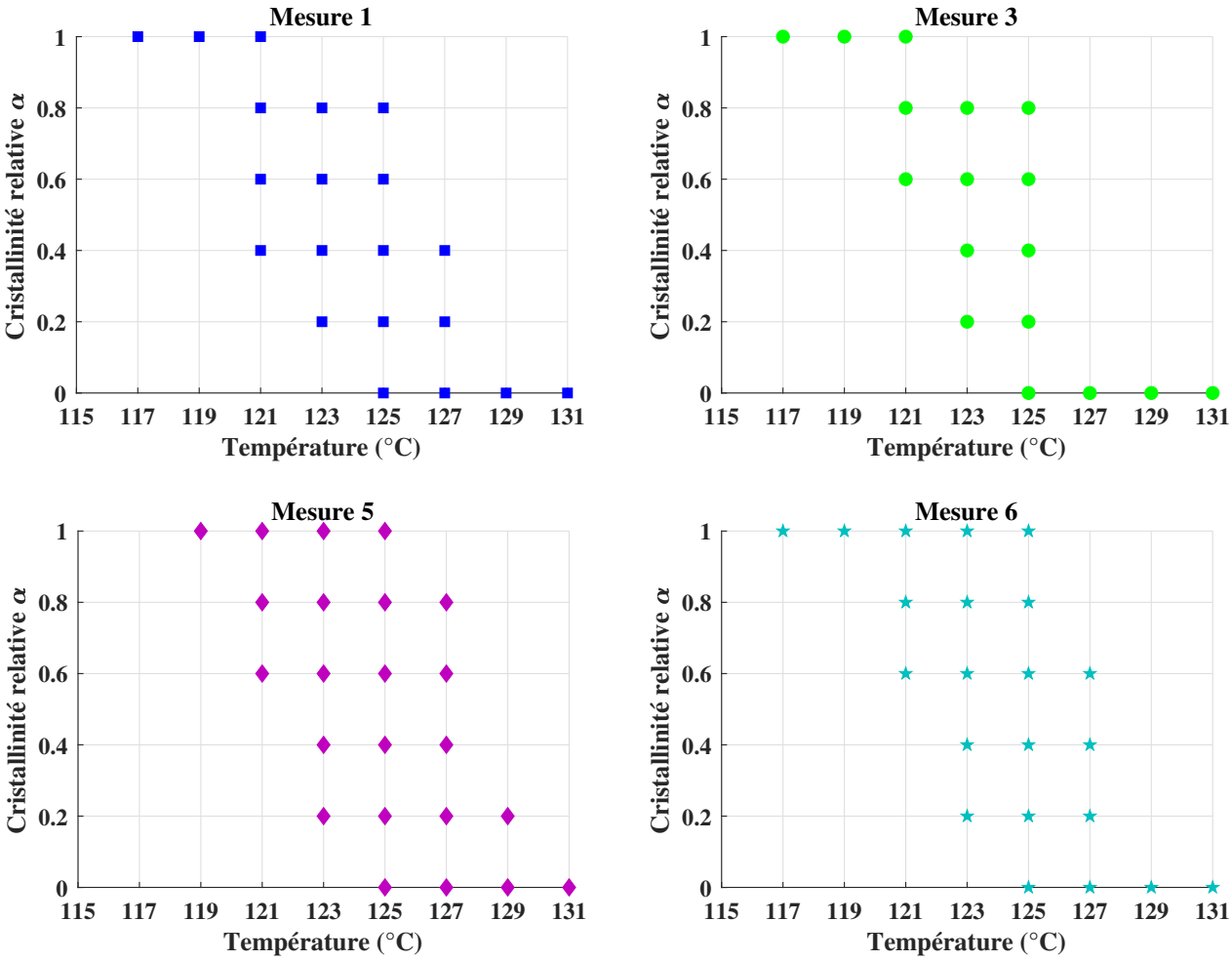


FIGURE IV.23 – Niveaux de température et de cristallinité relative associés aux conductivités identifiables des mesures 1, 3, 6 et 7

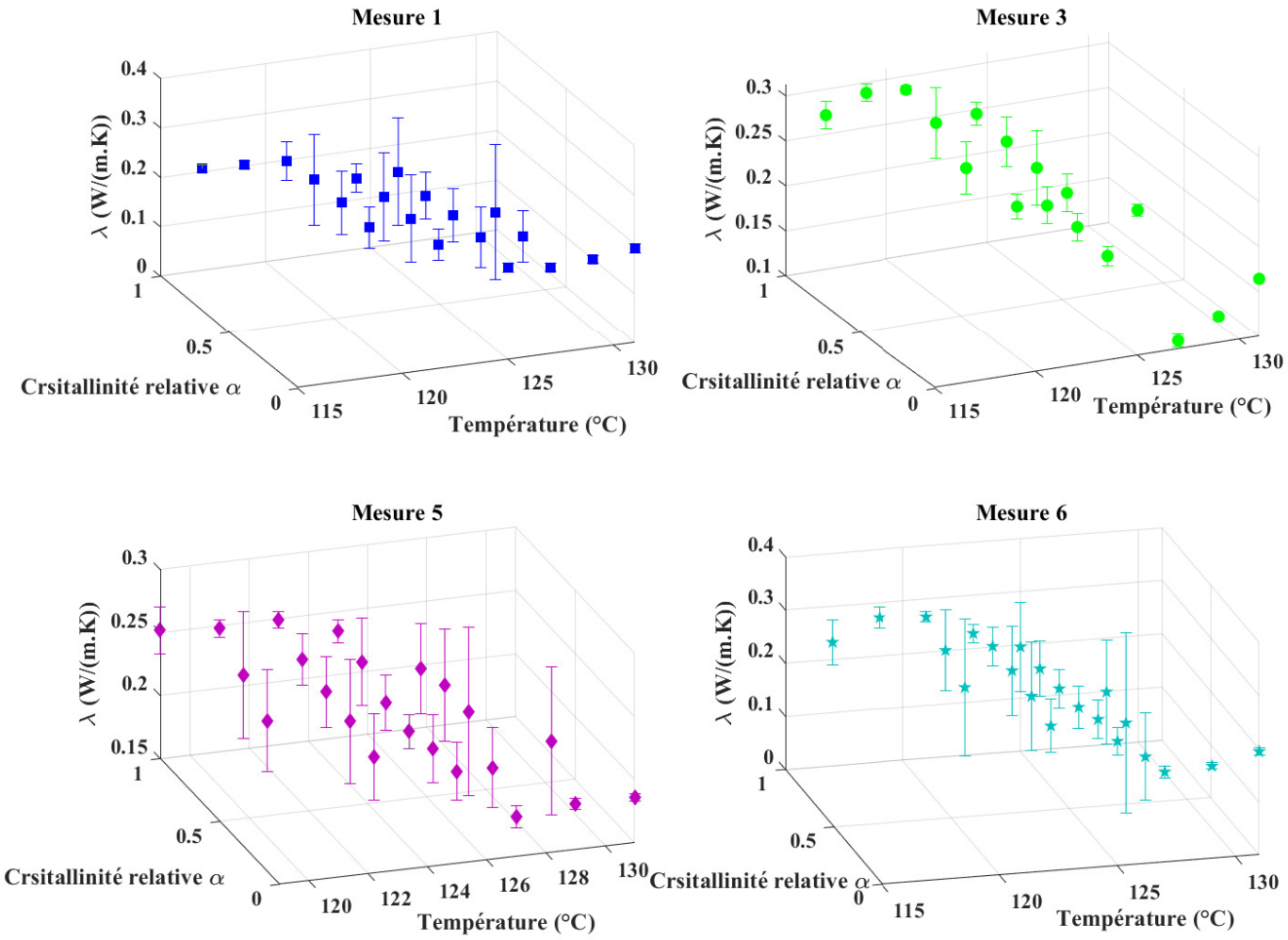


FIGURE IV.24 – Conductivités thermiques identifiées par les quatre modes de refroidissement

Dans le but de présenter le profil de l'évolution de la conductivité thermique durant la cristallisation du polymère, la réponse thermique du polymère est simulée pour chacun des modes de refroidissement. La matrice de conductivité identifiée par la méthode inverse est implémentée dans le modèle numérique. De cette façon, les variations de la température et de la cristallinité relative au centre du polymère sont obtenues. Une double interpolation linéaire est alors réalisée en fonction des niveaux de température et de cristallinité relative correspondants afin d'obtenir la variation de conductivité thermique. Des évolutions non-linéaires de la conductivité thermique effective en fonction de la cristallinité relative sont observées sur la Figure IV.25. Des erreurs relatives de ±10% sont considérées pour prendre en compte les potentiels sources d'erreur sur l'identification comme les incertitudes sur les paramètres supposés connus et l'intrusivité des thermocouples dans la matière (Section III.8.3.3).

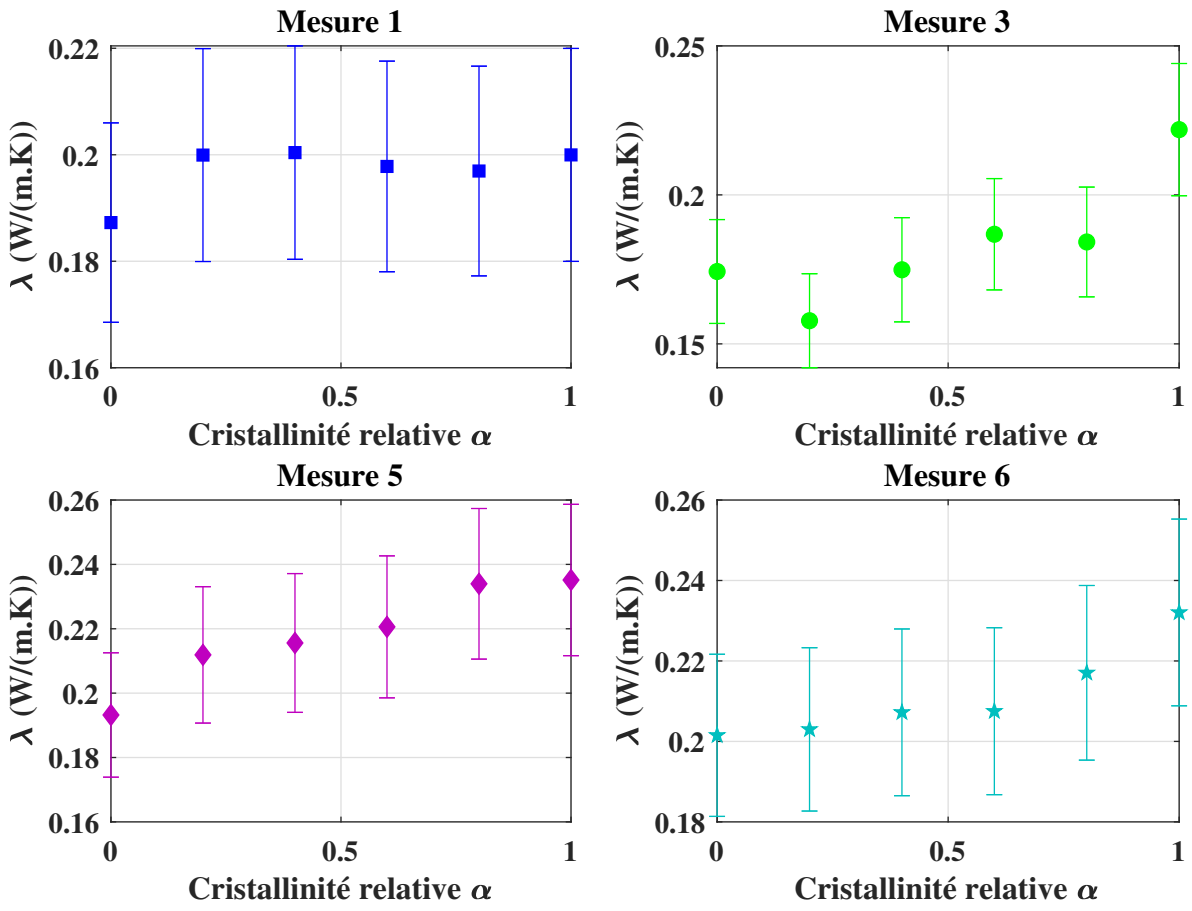


FIGURE IV.25 – Évolution de la conductivité thermique effective en fonction de la cristallinité relative pour quatre modes de refroidissement

On rappelle que les conductivités thermiques présentées sur la Figure IV.25 dérivent d'une double interpolation linéaire basée sur une matrice identifiée avec des pourcentages d'erreur provenant du bruit de mesure et des corrélations entre les paramètres inconnus (Figure IV.22). Il est alors évident que les conductivités thermiques effectives linéairement interpolées ont des pourcentages d'erreur accumulés (propagation de l'erreur). On présente ci-dessous un exemple simple d'une double interpolation et le calcul d'incertitude correspondant. Dans le cas où on calcule une conductivité λ correspondant à un niveau de température $T_1 < T < T_2$ et un niveau de cristallinité relative $\alpha_1 < \alpha < \alpha_2$, les paramètres du Tableau IV.7 sont utilisées.

TABLEAU IV.7 – Exemple d'une double interpolation linéaire pour obtenir la conductivité thermique effective

α / T	T_1	T_2
α_1	λ_1	λ_2
α_2	λ_3	λ_4

La double interpolation linéaire est faite par le simple calcul suivant :

$$\lambda^{'} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{T_2 - T_1} \times (T - T_1) + \lambda_1 \tag{IV.22}$$

$$\lambda^{''} = \frac{\lambda_4 - \lambda_3}{T_2 - T_1} \times (T - T_1) + \lambda_3 \tag{IV.23}$$

$$\lambda(T, \alpha) = \frac{\lambda^{''} - \lambda^{'}}{\alpha_2 - \alpha_1} + \lambda^{'} \tag{IV.24}$$

Sachant que chacune des conductivités de la matrice est identifiée avec une incertitude absolue Δ_{λ_i}, l'incertitude Δ_λ sur la conductivité est :

$$\Delta_\lambda = 4 \times \Delta_{\lambda_1} + 2 \times \Delta_{\lambda_2} + 2 \times \Delta_{\lambda_3} + \Delta_{\lambda_4} \tag{IV.25}$$

D'après les résultats d'identification précédemment obtenus, les incertitudes sur les composants de la matrice de conductivité identifiés sont comprises entre 0,01 $W/(m.K)$ et 0,2 $W/(m.K)$ (Figure IV.24). Il en résulte, d'après l'équation IV.25, que les incertitudes sur les conductivités thermiques identifiées varient entre $\pm 0,01$ $W/(m.K)$ et $\pm 0,17$ $W/(m.K)$. Cela souligne le fait que l'erreur d'identification peut dépasser 100%, compte tenu des valeurs de conductivité du polypropylène qui évoluent entre 0,17 $W/(m.K)$ et 0,23 $W/(m.K)$.

Ainsi, l'identification en fonction de deux champs couplés est limitée en terme de précision due à la propagation d'erreur. Il est également évoqué que les incertitudes sur les paramètres du problème thermique supposés connus ainsi que l'intrusivité des thermocouples dans la matière induisent des erreurs de $\pm 10\%$ (Section III.8.3.3). L'ensemble de ces sources d'erreur et de ces incertitudes constitue la limite principale de cette méthode d'identification. Il est cependant judicieux de mentionner que les valeurs de ces conductivités, indépendemment des marges d'incertitude, ont des moyennes réalistes par rapport aux conductivités des phases amorphe et semi-cristalline caractérisées expérimentalement. En effet, en début de cristallisation (pour $\alpha = 0$) la conductivité est proche des valeurs mesurées par la méthode flash (Section V.4.3.1) et en fin de cristallisation (pour $\alpha = 1$) la conductivité est presque égale aux valeurs obtenues par la plaque chaude gardée (Section IV.3.3.2). De plus, ces conductivités reproduisent les profils expérimentaux de température plus précisément que la loi de mélange. Cette constatation est réalisée pour les trois cas de refroidissement différents comme présenté sur la Figure IV.26. On peut alors conclure que les évolutions identifiées de la conductivité thermique en fonction de T et α sont plus adéquates que la loi de mélange pour simuler la réponse thermique du polymère durant sa transformation.

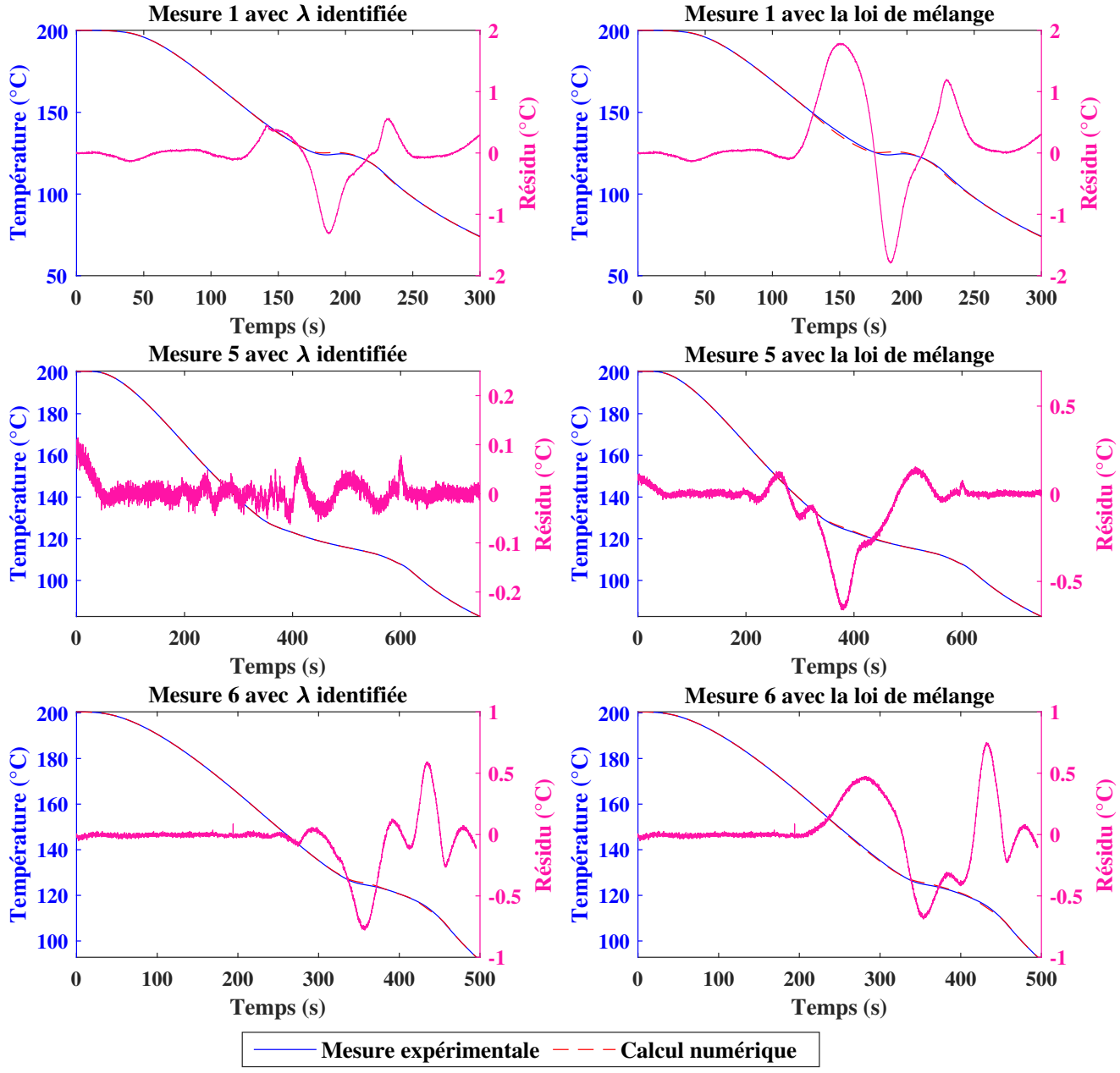


FIGURE IV.26 – Reconstruction du profil de température au centre avec les conductivités thermiques identifiées (à gauche) et la loi de mélange (à droite), pour les 3 autres vitesses de refroidissement

D'après les évolutions de la Figure IV.25, les mesures 3, 5 et 6 manifestent une augmentation continue et non-linéaire de la conductivité thermique en fonction de la cristallinité relative. Compte tenu des barres d'erreur associées à ces évolutions, les profils sont semblables à une loi de mélange. Cependant, l'augmentation non linéaire de la conductivité thermique peut manifester le fait que la conductivité thermique n'est pas directement proportionnelle à la cristallinité relative. Afin de proposer une interprétation à ces évolutions, on a recours à la notion de la conductivité thermique des polymères semi-cristallins préalablement expliqué

dans le premier chapitre (Section I.4.3). L'augmentation de la conductivité thermique, durant la cristallisation, peut être attribuée à l'accroissement du libre parcours moyen des phonons lors de l'arrangement des chaînes moléculaires sous forme d'entités cristallines. En effet, la conformation régulière des chaînes favorise la conduction du flux thermique dans le polymère [61] [62]. La croissance des cristaux amplifie le taux volumique de la structure ordonnée du polymère ce qui contribue à l'augmentation progressive de la conductivité thermique. En revanche, l'aspect non-linéaire de cette augmentation est possiblement expliqué par le fait que la croissance des cristaux est également accompagnée de phénomènes générant la diffusion des phonons. Dans ce cas, des phénomènes contradictoires ont lieu simultanément ce qui complexifie la variation de la conductivité thermique en fonction de la cristallinité relative. L'évènement le plus probable pouvant avoir lieu est la diffusion des phonons à l'interface entre la zone semi-cristalline et la zone amorphe. Cette diffusion réduit le libre parcours moyen des phonons et par conséquence la conduction du flux thermique [58].

D'ailleurs, une limitation de la conduction du flux thermique peut être attribuée aux chevauchement des cristaux lorsqu'ils finissent par se rencontrer à un certain stade de la cristallisation. Malgré le fait que les deux structures voisines sont ordonnées, il se peut que l'indice IRO (intermediate-range order) ne soit pas identique pour les deux régions. Ce brusque changement est capable de perturber la propagation des phonons dans la matière, d'où la diminution de la conductivité thermique aux niveaux de ces frontières [53] [56]. Par conséquent, la frontière de deux structures cristallines est susceptible de créer une résistance thermique de contact entraînant la diffusion des phonons et la réduction de leur libre parcours moyen. Dans l'intention de valider cette hypothèse une observation microscopique de la cristallisation de ce polypropylène est réalisée (Section IV.5.3.3). Un modèle numérique simple simulant la croissance des cristaux dans un milieu semi-cristallin est associé à cette observation (Section IV.6).

En outre, la première mesure est la seule à manifester une évolution de la conductivité thermique quasi-indépendante de la cristallinité relative ($\lambda \simeq 0,2\ W/(m.K)$). Il est en effet possible que ce mode de refroidissement n'est pas apte à identifier l'évolution de la conductivité thermique malgré le fait d'avoir reconstruit le profil de température expérimentalement mesuré (Figure IV.26). Cette constatation met en évidence le fait que la reproduction d'une observation expérimentale ne signifie pas nécessairement une identification correcte des paramètres inconnus. Cette observation est en bon accord avec la conclusion tirée dans le troisième chapitre à partir des calculs numériques : une vitesse moyenne de refroidissement de 25 $°C/min$ n'est pas appropriée pour réaliser une identification en fonction de deux champs couplés (Section III.7).

IV.5.3.3 Observation microscopique de la cristallisation du polypropylène

La germination et la croissance des cristaux du polypropylène sont observées grâce à l'utilisation d'une platine chauffante *Linkam* qui permet d'imposer des cycles de chauffage et de refroidissement. L'observation microscopique des cristaux est effectuée sous lumière polarisée. L'échantillon, d'épaisseur 30 μm est coupé à l'aide d'un microtome et placé entre deux plaques en verre. Le cycle thermique appliqué consiste à fondre l'échantillon à une température de 200°C et le maintenir à cette température pour quelques minutes afin d'effacer son histoire thermique. Le polymère est par la suite refroidi à une vitesse constante de $5°C/min$. Une germination instantannée des sphérolites est alors observée autour d'une température

de 130°C. Ces derniers continuent à croître progressivement avec la diminution de la température (Figure IV.27). Une vidéo avec une fréquence d'acquisition de 50 images par seconde a été enregistrée. Les images captées au cours de l'observation microscopique ont par la suite été analysées afin de calculer l'évolution du taux surfacique des cristaux. Les images sont, en premier lieu, segmentées pour distinguer les cristaux de la phase amorphe. Le nombre moyen de pixels blancs, représentant les cristaux, est alors calculé pour chaque image dans le but de suivre l'évolution de la cristallisation du polymère. Le nombre de pixels blancs de chaque image est divisé par le nombre de pixels blanc maximal obtenu en fin de cristallisation. L'évolution de la cristallinité relative au cours du temps est donc obtenu ainsi que la morphologie du polymère aux différents instants (Figure IV.28).

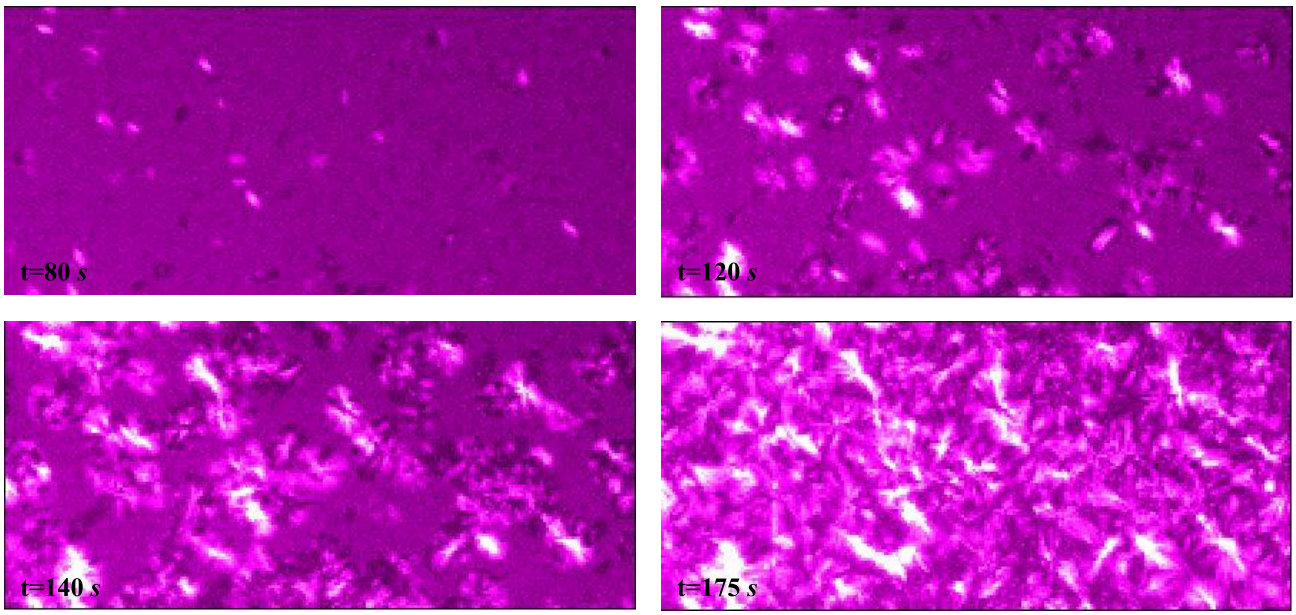


FIGURE IV.27 – Croissance des sphérolites du polypropylène isotactique, pour une vitesse de refroidissement de 5 $°C/min$, a l'aide d'un microscope sous lumière polarisée

Il est observé que la germination est instantannée et que le chevauchement des cristaux débute autour d'une cristallinité relative de 0,2. Les frontières entre les différentes zones du milieu semi-cristallin sont alors susceptibles de créer une résistance thermique de contact qui induit la diffusion des phonons et la diminution de leurs libres parcours moyen. Toutefois, la croissance des cristaux et l'instant de leur éventuelle rencontre sont dépendants de la vitesse de refroidissement et varient d'une mesure à l'autre.

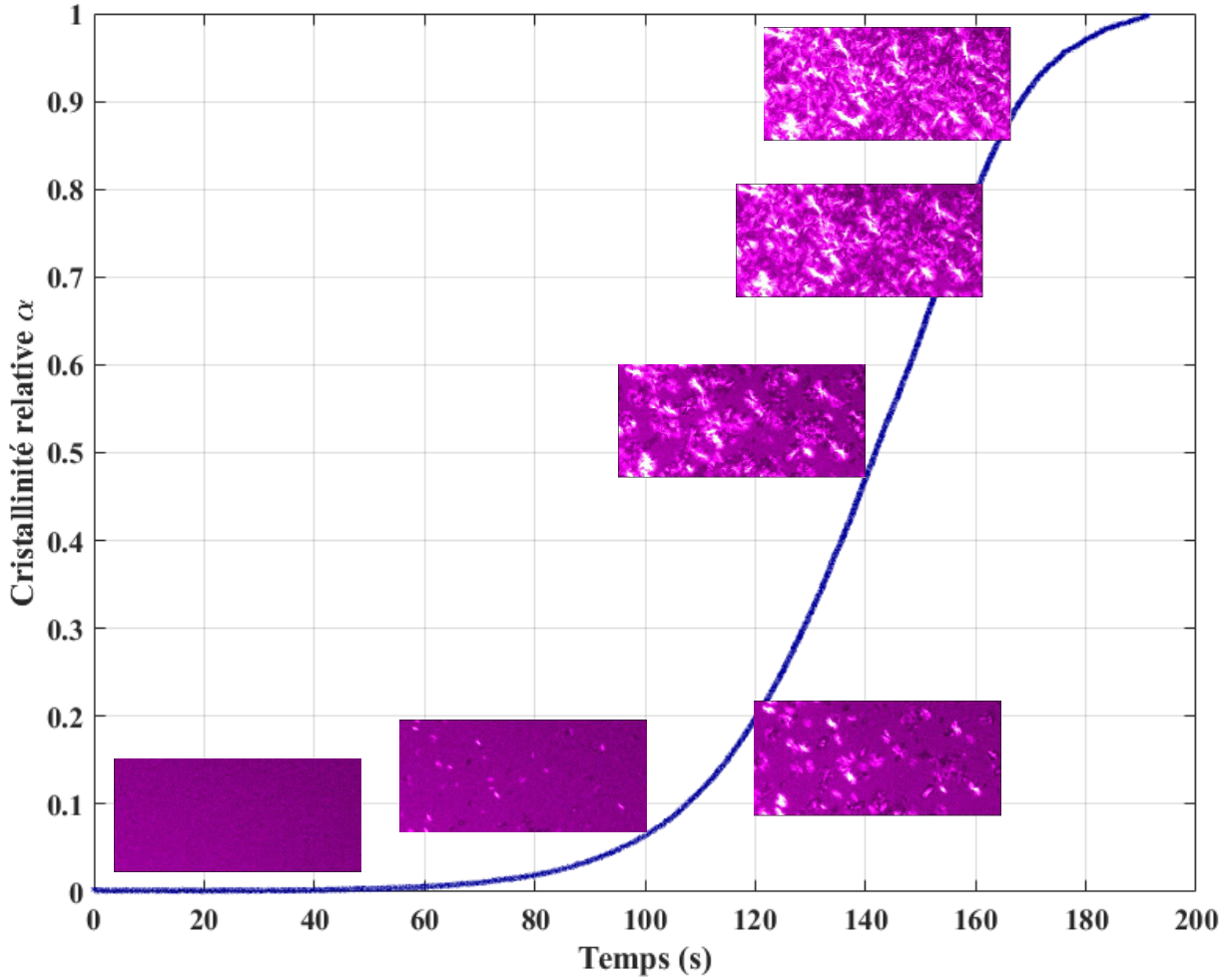


FIGURE IV.28 – Évolution de la cristallinité relative et croissance des cristaux pour une vitesse de refroidissement de $5°C/min$

IV.5.3.4 Identification échouée de la conductivité thermique en cours de cristallisation

L'estimation de la conductivité en cours de cristallisation, à partir de la méthode inverse établie, est appliquée à partir de tous les enregistrements de température réalisés (Tableau IV.3). Les enregistrements de température des mesures 2, 4 et 7 n'ont pas abouti à des identifications réussies de la conductivité thermique. Ces mesures possédant des vitesses de refroidissement extrêmement lente ne permettent pas de percevoir la cristallisation avec clarté. En réalité, le plateau de température, correspondant à la cristallisation, ne peut être discerné du profil de refroidissement mesuré. Ce faible signal de cristallisation empêche l'identification des conductivités thermiques, en fonction de la température et de la cristallinité relative, étant donné que la température est quasi-insensible aux paramètres inconnus. Ce fait a été traduit par des valeurs de conductivités qui divergeaient vers les bornes inférieures et supérieurs durant l'identification. La constatation numérique réalisée dans le troisième chapitre est alors validée

(Section III.5.2). On présente sur la Figure IV.29 les dérivées de la température par rapport au temps des deux mesures 3 et 4. La cristallisation est marquée par un ralentissement de la vitesse de refroidissement de la troisième mesure contrairement au refroidissement de la quatrième mesure. Il est alors vérifié que le signal de cristallisation est non détectable pour de lentes vitesses de refroidissement.

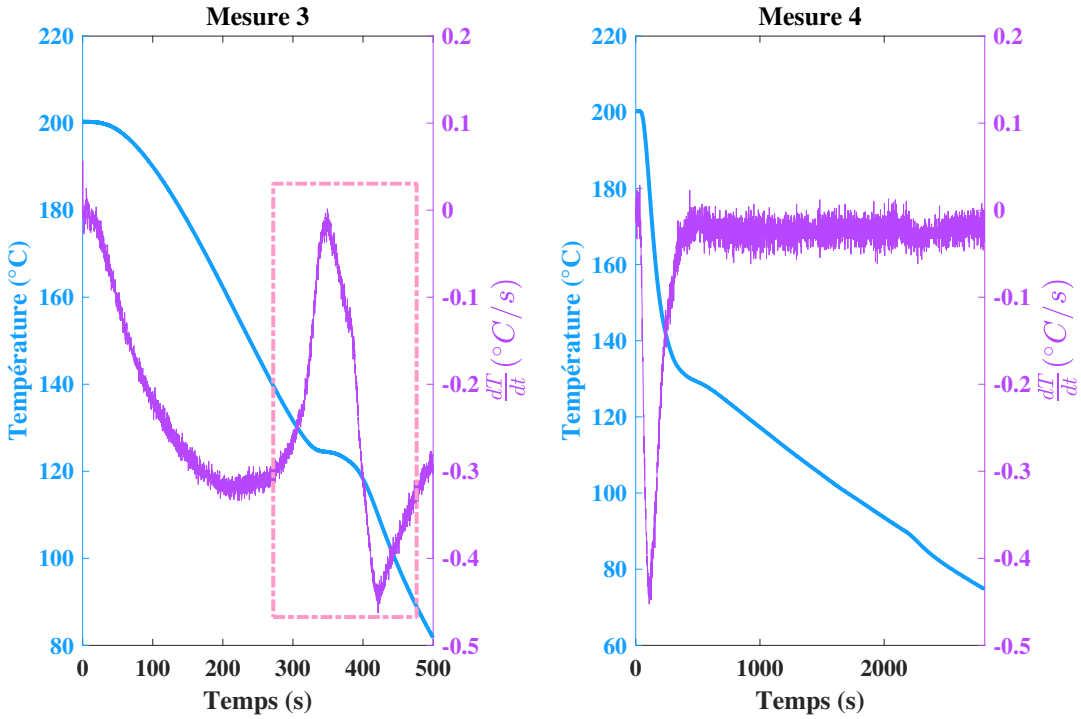


FIGURE IV.29 – Dérivée par rapport au temps de la température au centre du polymère pour les mesures 3 et 4

IV.5.3.5 Identification simultanée de la conductivité thermique des trois phases : solide, liquide et en cours de cristallisation

Les calculs réalisés en dehors de la cristallisation sont limitées aux phases solides ou liquides (Sections IV.5.1 et IV.5.2). En revanche, le calcul d'identification en cours de cristallisation recouvre les trois phases possibles : liquide, en cours de cristallisation et solide. Les résultats du problème inverse sont alors les deux vecteurs de conductivité des états solide et liquide et la matrice de conductivité de la phase de cristallisation (Section III.3.2). Dans ce contexte, les conductivités des trois phases sont identifiées simultanément à partir d'un seul calcul basé sur une mesure de température dans la matière. Les calculs réalisés à partir des 7 modes de refroidissement ont tous permis d'aboutir à des valeurs correctes de la conductivité thermique pour la phase liquide. Comme observé précédemment, les mesures 3, 5 et 6 sont les plus adéquates pour identifier la conductivité en fonction de la température et de la cristallinité relative alors que les vitesses de refroidissement des autres mesures ne sont pas convenables. Seule la mesure 5 a permis d'estimer simultanément avec exactitude les valeurs la conductivité thermique de la phase solide comme montré sur la Figure IV.30.

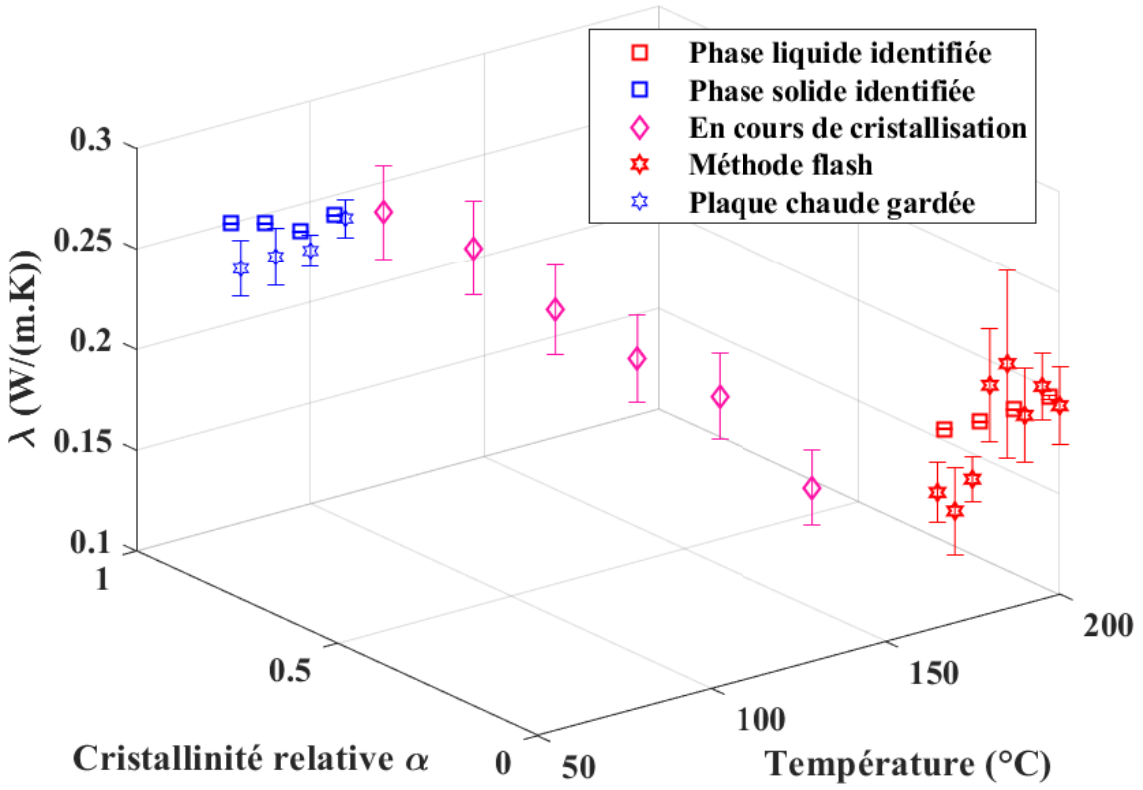


FIGURE IV.30 – Identification simultanée de la conductivité thermiques des trois phases : solide, liquide et en cours de cristallisation à partir de la mesure 5

Il est cependant noté que cette mesure n'a pas été efficace pour résoudre le problème inverse lorsqu'il était limité à l'état solide (Section IV.5.2). En effet, ce calcul exige la mise en place d'une hypothèse sur la condition initiale de température. Il est alors possible que la condition initiale imposée était inconvenable et a amplifié les corrélations entres les paramètres inconnus. En d'autre termes, le problème inverse est mal posé dans ce cas. Il est observé sur la Figure IV.26 que le résidu de température de la mesure 5 est inférieur à $\pm 0,1$°C. Ce faible écart signifie que la phase de cristallisation est reconstruite avec précision et que les niveaux de température calculés au début de la phase solide (en fin de cristallisation) sont assez précis pour réaliser l'identification. Il a ainsi été possible de s'affranchir de la contrainte de la condition initiale qui n'est pas toujours déterminée avec précision (Section III.9.3). Concernant les mesures 3 et 6, seules les conductivités thermiques de l'état amorphe et de la phase de cristallisation sont calculées simultanément. La phase solide de ces mesures n'a pas été caractérisée faute de calcul exact de la température en fin de cristallisation. La condition initiale a donc un impact primordial sur la possibilité d'identification.

IV.5.3.6 Conclusion partielle

Les interprétations concernant l'évolution de la conductivité thermique restent de l'ordre hypothétique étant donné que des mécanismes contradictoires peuvent avoir lieu au cours de l'évolution de la cristallinité relative. Il est également noté que la structure semi-cristalline

varie d'un polymère à l'autre ce qui induit des mécanismes de diffusion et de propagation de phonons différents. Il n'est pas alors possible de généraliser une loi pour la variation de la conductivité en fonction de la cristallinité relative. Il est même remarqué que pour un même polymère, cette évolution est impactée par la vitesse de cristallisation qui est accompagnée de différents phénomènes et facteurs influençant énormément la conduction du flux thermique dans la matière. Il est admis que l'identification "exacte" de la conductivité thermique, en fonction de la température et de la cristallinité relative, est limitée par les bruits de mesures, les éventuelles corrélations et les incertitudes sur les paramètres supposés connus. Cependant, les évolutions des conductivités thermiques effectives estimées sont aptes à prédire le comportement thermique du polymère en cours de cristallisation mieux que la loi de mélange. Cette constatation souligne le fait que la loi de mélange n'est pas adéquate, en particulier en raison de son manque de prise en compte de la complexité des phénomènes de diffusion de chaleur.

IV.6 Étude numérique de l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la cristallinité relative

Afin d'estimer l'allure de l'évolution de la conductivité thermique d'un milieu semi-cristallin, un modèle numérique simulant la croissance des cristaux dans une matrice amorphe est réalisé. L'intérêt de cette modélisation est d'examiner la conduction du flux thermique durant la croissance de cristaux possédant des propriétés thermophysiques très différentes de celles de la matrice amorphe. Les résistances thermiques de contact existantes entre les cristaux et les phases amorphes d'une part, et les cristaux en contact d'une autre part, sont également prises en considération. Le modèle purement numérique n'est ni basé sur une cinétique de croissance réaliste ni sur des propriétés thermophysiques concrètes. Il est supposé qu'un grand écart existe entre les conductivités thermiques des parties amorphes et des cristaux et que ces derniers croissent uniformément au cours du temps. En réalité, la croissance uniforme des sphérolites a été démontrée par des observations microscopiques (Section IV.5.3.3). Dans ce contexte, la conductivité thermique des cristaux est prise à $\lambda_c = 10\ W/(m.K)$ alors que celle de la partie amorphe est prise à $\lambda_a = 1\ W/(m.K)$ afin de nous assurer d'un fort contraste de propriété. Des températures différentes et uniformes sont appliquées sur les surfaces supérieure et inférieure alors que les deux surfaces latérales sont considérées adiabatiques. Le flux de chaleur conduit par la matière est alors calculé afin de déduire la conductivité thermique équivalente du milieu à partir de la loi de Fourier. Le problème thermique est simulé à partir du logiciel d'éléments finis Comsol Multiphysics©. La Figure IV.31 présente le problème thermique simulé. Le taux de cristallinité est calculé en fonction du pourcentage surfacique des sphérolites.

Il a été marqué par Choy [51] qu'une réduction de la conductivité thermique est générée par la résistance thermique de contact entre les phases semi-cristallines et amorphes notamment lorsque ces dernières possèdent des masses volumiques et des propriétés acoustiques différentes. Cette disparité entre les deux phases constituant le polymère accentue la résistance thermique de contact sur les interfaces. Néanmoins, il est rappelé que ces études ont été menées à de basses températures ($T \leq 100\ K$). La résistance thermique de contact au niveau des interfaces entre les parties amorphes et semi-cristallines est exprimée par l'équation

suivante [252] :

$$r_b = \frac{15h^3}{8\pi^5 k^4}\left(\frac{T_L}{v_l^2} + \frac{2T_L}{v_T^2}\right)^{-1} T^{-3} \tag{IV.26}$$

Où h est la constante de Planck, k la constante de Boltzmann, v_L la vitesse longitudinale des phonons, v_T la vitesse transversale des phonons, T_L le coefficient de transmission des phonons longitudinaux et T_T le coefficient de transmission des phonons transversaux. D'après Little [252], les coefficients de transmission des phonons traversant les cristaux vers la partie amorphe sont presque égaux dans les deux directions $T_T \simeq T_L \simeq 0,2$. Cependant, ces coefficients de transmission sont différents dans le sens opposé. Cette résistance est plutôt calculée à des températures inférieures à 30 K. De plus, la littérature ne comporte pas de valeurs de la résistance thermique de contact à des températures proches de celles appliquées dans cette étude.

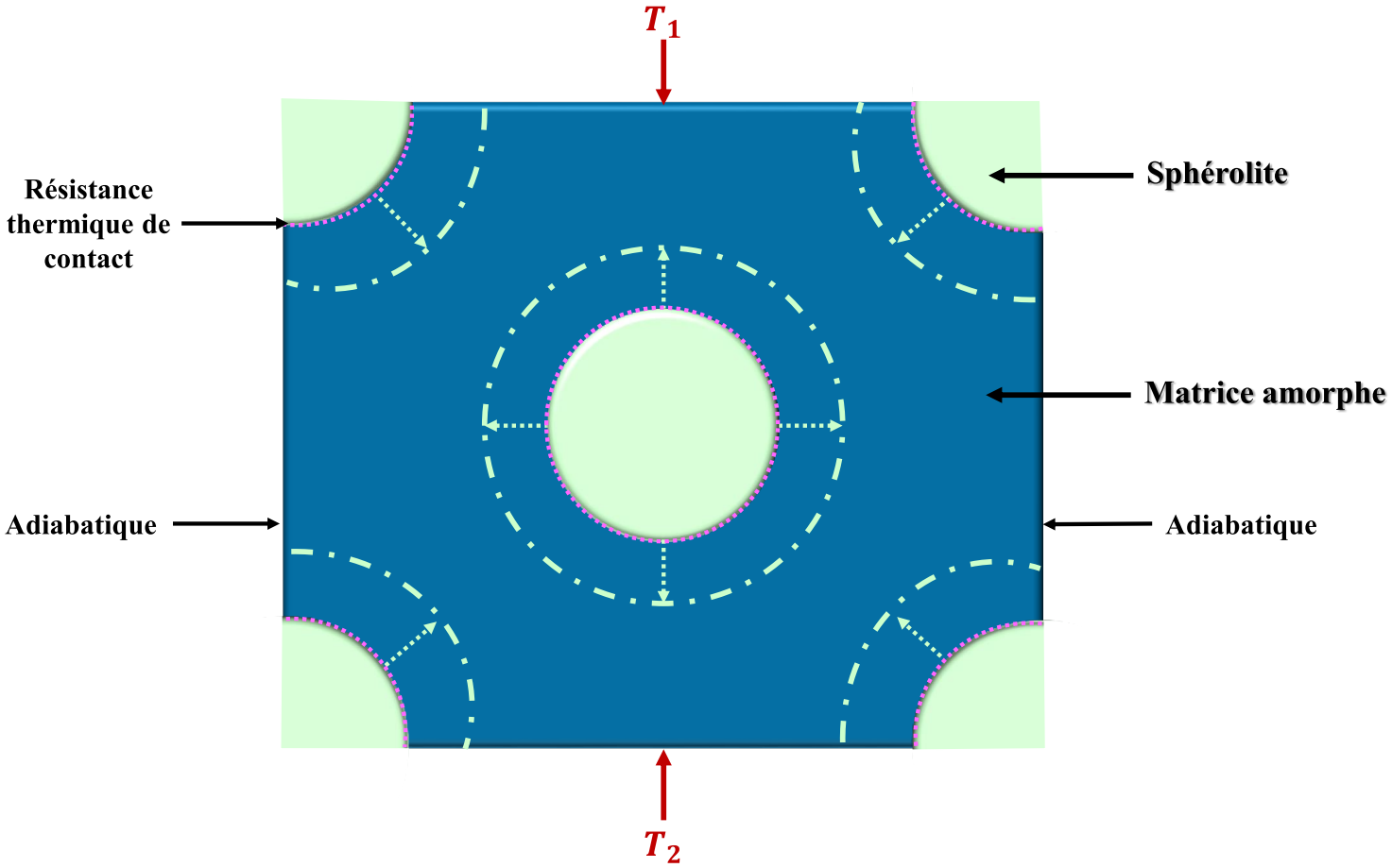


FIGURE IV.31 – Modélisation du milieu semi-cristallin en cours de cristallisation

La simulation numérique est appliquée à plusieurs reprises en variant la valeur de la résistance thermique de contact entre 10^{-6} $m^2.K/W$ et 10^{-4} $m^2.K/W$. On considère en premier lieu, que la valeur de la résistance thermique de contact est la même entre les parties amorphes et

les cristaux et à l'interface des cristaux en contact. Les conductivités thermiques calculées en fonction de la cristallinité relative, qui évolue de 0 à 1, sont comparées avec la loi de mélange (Figure IV.32).

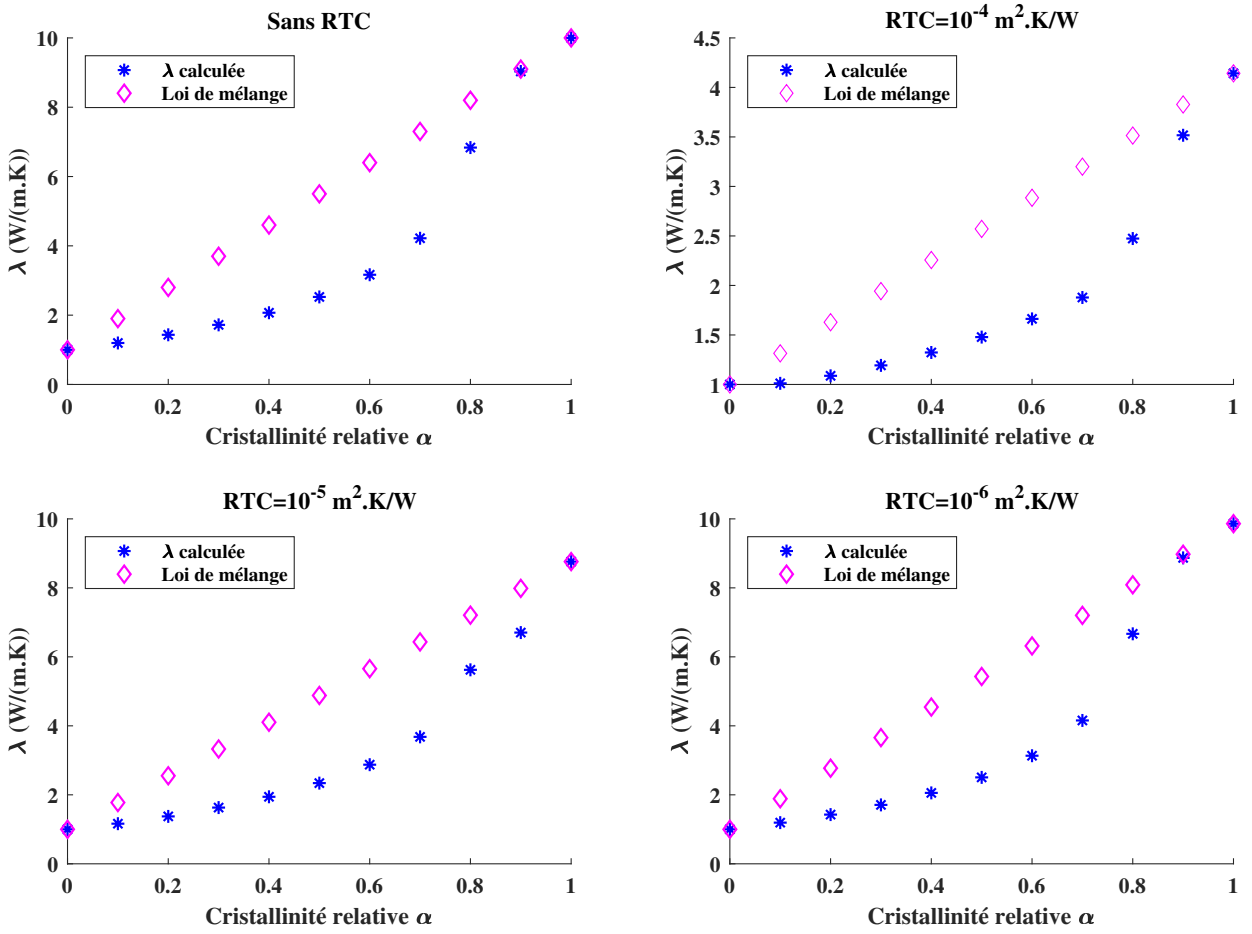


FIGURE IV.32 – Comparaison entre les évolutions de conductivités thermiques calculées et la loi de mélange pour différentes valeurs de la résistance thermique de contact entre les parties amorphes et semi-cristallines et entre les zones semi-cristallines

En premier lieu, il est incontestable que les évolutions des conductivités thermiques effectives ne sont pas linéaires et ne possèdent pas le même aspect que la loi de mélange. En réalité, les valeurs des conductivités calculées sont inférieures à celles correspondantes à la loi de mélange. Cette constatation explique pourquoi le profil de température calculé à partir de la loi de mélange est sous-estimé (Figures IV.18 et IV.26). D'autre part, il est noté que la conductivité thermique effective pour $\alpha = 1$ est égale à λ_c dans le cas où la résistance thermique de contact entre les cristaux et la phase amorphe est négligée. Comme prévu, cette conductivité diminue avec l'augmentation de la résistance thermique de contact. Cependant, l'effet de la résistance thermique de contact de 10^{-6} $m^2.K/W$ est négligeable étant donné que l'évolution de la conductivité thermique est similaire à celle qui a été obtenue sans prendre en compte la RTC.

Pour une cristallinité relative $\alpha \geq 0,8$, les frontières des cristaux rentrent en contact et il est remarqué que les conductivités se rapprochent des valeurs de la loi de mélange. La conductivité pour $\alpha = 0,9$ est égale à celle de la loi de mélange dans le cas où la RTC est quasi-négligeable. Cette augmentation continue et non-linéaire de la conductivité thermique est comparable (en terme de forme évolutive) aux variations issues de la méthode inverse pour les mesures 3, 5 et 6 (Figure IV.25).

En revanche, on s'aperçoit que la résistance thermique de contact entre les parties amorphes et semi-cristallines n'est pas nécessairement identique à celle existante entre les cristaux qui rentrent en contact. En effet, la résistance entre deux zones solides est plus accentuée que la résistance entre une partie solide et un composant liquide. Choy a effectivement affirmé que la résistance thermique de contact entre les cristaux est importante et doit être prise en considération [51]. Pour cette raison, une simulation est réalisée en imposant une RTC de $10^{-5}\ m^2.K/W$ entre les parties amorphes et les cristaux et une RTC de $10^{-4}\ m^2.K/W$ entre les cristaux en contact.

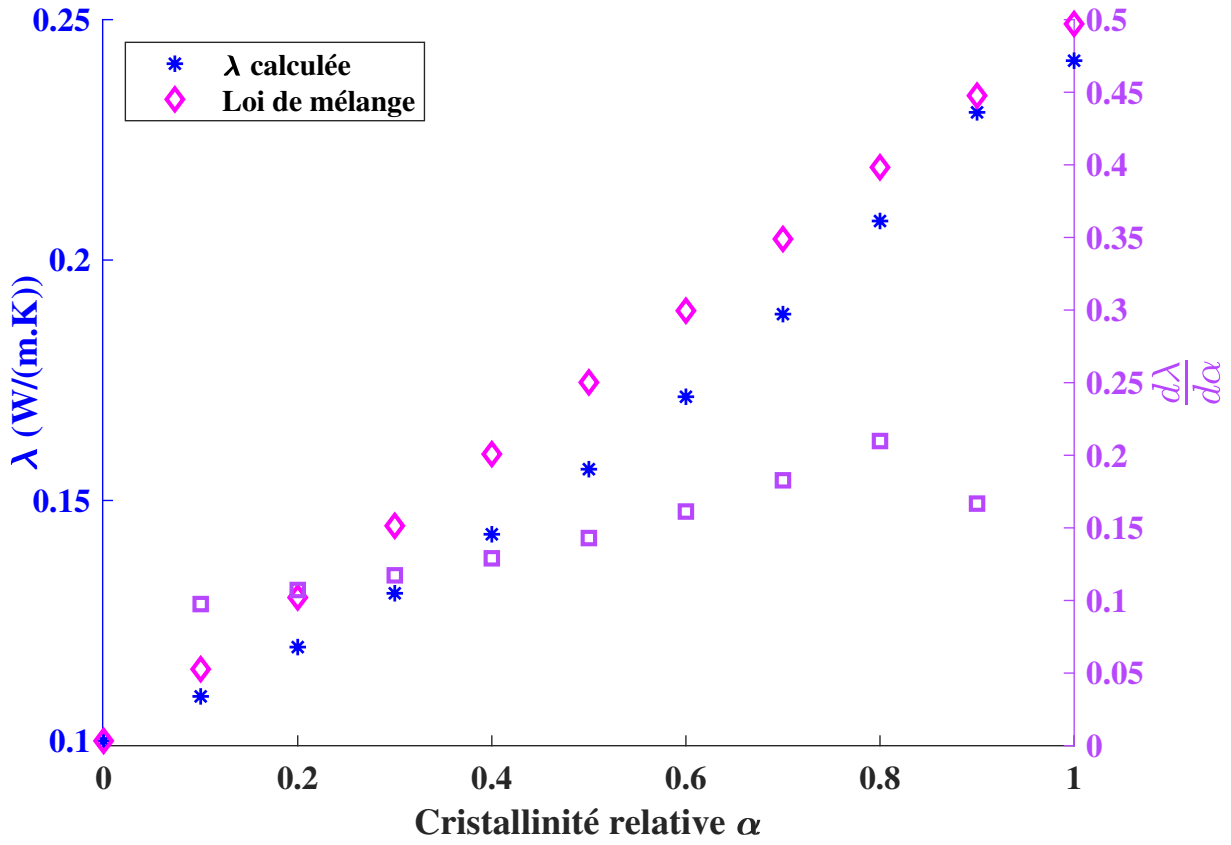


FIGURE IV.33 – Comparaison entre les évolutions de conductivités thermiques calculées et la loi de mélange pour une RTC=$10^{-5}\ m^2.K/W$ entre les parties amorphes et semi-cristallines et une RTC=$10^{-4}\ m^2.K/W$ entre les zones semi-cristallines avec $\lambda_c = 0,25\ W/(m.K)$ et $\lambda_a = 0,1\ W/(m.K)$

Des valeurs de conductivités thermiques plus réalistes sont également considérées. On attribue aux cristaux une conductivité thermique de $\lambda_c = 0,25\ W/(m.K)$ et à la partie amorphe une conductivité thermique de $\lambda_a = 0,1\ W/(m.K)$. L'évolution de la conductivité thermique en fonction de α est alors représentée sur la Figure IV.33. Les conductivités thermiques calculées se rapprochent des conductivités issues de la loi de mélange puisque l'écart entre les conductivités des cristaux et de la phase amorphe est significativement réduit. C'est pour cette raison que la loi de mélange est appliquée dans la majorité des études pour les polymères semi-cristallins. Pourtant, les phénomènes physiques ayant lieu durant la croissance des cristaux ne sont pas du tout conforme à une évolution linéaire. Cette constatation est appuyée par la variation de la dérivée de λ par rapport à la cristallinité relative. En effet, $\frac{d\lambda}{d\alpha}$ ne possède pas une valeur constante en cours de la cristallisation, mais augmente progressivement en fonction de α. Cette dérivée aurait dû être invariable si l'évolution de $\lambda(\alpha)$ était conforme à la loi de mélange.

IV.7 Conclusion du quatrième chapitre

La conductivité thermique d'un polypropylène isotactique a été identifiée dans ce chapitre. Plusieurs modes de refroidissement ont été appliquées afin d'enregistrer, à l'aide du moule instrumenté, l'évolution de la température dans la matière. Les conductivités des phases amorphe et semi-cristalline estimées sont en bon accord avec les valeurs retrouvées à partir de la plaque chaude gardée et de la méthode flash. On note qu'une mesure supplémentaire en phase solide est effectuée étant donné que les conductivités de cette phase ne sont pas toujours identifiables. En revanche, les conductivités thermiques de la phase liquide sont estimées avec précision à partir de toutes les mesures. En effet, une condition initiale uniforme à l'état liquide favorise l'identification alors que la condition initiale à l'état solide n'est pas bien maîtrisée. De plus, des gradients de température élevés sont susceptibles d'amplifier les corrélations entre les conductivités inconnues d'où l'impossibilité de résoudre le problème inverse. Parmi les 7 mesures réalisées en cours de cristallisation, 4 mesures possèdent un signal de cristallisation détectable. Ces 4 enregistrements ont été exploités et il a été trouvé que 3 mesures ont permis d'identifier la conductivité thermique, en fonction de la température et de la cristallinité relative. Les incertitudes associées à l'identification ainsi que les sources d'erreur sont prises en considération. L'évolution de la conductivité thermique effective en fonction de la cristallinité relative est calculée et il a été remarqué que cette variation est presque identique pour les différents modes de refroidissement. L'augmentation non-linéaire des évolutions retrouvées prouvent que la conductivité thermique non-extensive n'est pas précisément décrite par une loi de mélange. En effet, des mécanismes, parfois contradictoires, peuvent avoir lieu durant la croissance des cristaux. Ces phénomènes impactent énormément la conduction du flux thermique dans le polymère semi-cristallin. D'une part, la croissance des sphérolites augmente le libre parcours moyen des phonons et par conséquence amplifie la conductivité thermique. D'autre part, les résistances thermiques de contact entre les cristaux et la partie amorphe et à l'interface des cristaux en contact peuvent engendrer la diffusion des phonons et par suite la réduction de la conductivité thermique. Cette interprétation a été validée par un modèle numérique simple prenant en compte les éventuelles résistances thermique de contact aux interfaces.

Chapitre V

Application de la méthode inverse à un copolymère en cours de cristallisation

Sommaire

V.1 Introduction **200**
V.2 Le polypropylène copolymère **200**
V.3 Composition du polypropylène copolymère par spectroscopie FTIR **201**
V.3.1 La spectroscopie FTIR 201
V.3.2 Analyse quantitative du polyéthylène présent dans le polypropylène copolymère 201
V.4 Caractérisation des propriétés thermophysiques du copolymère **203**
V.4.1 Chaleur spécifique du PP SABIC 203
V.4.2 Masse volumique du PP SABIC 204
V.4.3 Conductivité thermique du PP SABIC 206
V.5 Cinétique de cristallisation du polypropylène copolymère **208**
V.5.1 Mesure par calorimétrie différentielle classique 208
V.5.2 Étude nanocalorimétrique : DSC Flash 216
V.5.3 Paramètres d'Avrami, de Nakamura et temps de demi-cristallisation 224
V.6 Application de la méthode inverse élaborée sur le copolymère **226**
V.6.1 Identification de la conductivité thermique du PP SABIC amorphe 226
V.6.2 Identification de la conductivité thermique du PP SABIC solide . 228
V.6.3 Identification de la conductivité thermique du PP SABIC en cours de cristallisation 229
V.6.4 Identifications échouées de la conductivité thermique en cours de la cristallisation du copolymère polypropylène 234
V.7 Conclusion du cinquième chapitre **236**

V.1 Introduction

Un des objectifs principal de ce travail de recherche est d'estimer l'évolution des conductivités thermiques d'un composite, à matrice thermoplastique, durant sa cristallisation. Le choix s'est alors porté sur un impact polypropylène copolymère provenant de la polymérisation de propylène et d'éthylène. Le but est ici de tester la pertinence de l'identification dans le cas où la cristallisation du polymère thermoplastique est inhibée et/ou modifiée par la présence d'une entité supplémentaire. La première partie de ce chapitre porte sur la caractérisation des propriétés thermophysiques et de la cinétique de cristallisation du copolymère. Les campagnes expérimentales réalisées sont détaillées, notamment les méthodes d'obtention de la cinétique de cristallisation sur la plage de température atteignable lors de l'application expérimentale. Les mesures de température relevées par le moule instrumenté ainsi que les propriétés du copolymère sont par la suite utilisées pour identifier les conductivités thermiques en fonction des champs de température et de cristallinité relative. La possibilité de l'identification et sa fiabilité sont examinées selon les résultats obtenus par la méthode inverse. La sensibilité de la température aux conductivités inconnues est mise en question étant donné que l'identification est réalisée sur un matériau "composite" et non pas sur un homopolymère.

V.2 Le polypropylène copolymère

Le polymère choisi pour l'identification de l'évolution des propriétés thermophysiques durant la cristallisation d'une matrice thermoplastique est un copolymère, le polypropylène Sabic PP 48M10. D'après le fournisseur, ce polymère possède de bonnes propriétés rhéologiques, une grande rigidité et une résistance aux chocs élevée (impact copolymère). Ce polypropylène est employé dans la fabrication de produits ayant des formes complexes, d'emballages rigides et de composants pour les industries automobile et électro-technique.

Le copolymère polypropylène est synthétisé par la polymérisation d'éthylène et de de propylène. Les unités d'éthylène sont incorporés aléatoirement parmi les chaînes de polypropylène et constituent parfois 6% de la masse du polymère. Dans ces proportions, le polypropylène est flexible et transparent ce qui le rend convenable pour la fabrication de produits d'excellente apparence. Dans le cas où le pourcentage massique d'éthylène est entre 5 et 15%, les unités de co-monomère sont arrangées régulièrement sous forme de blocs. Cette répartition donne au thermoplastique un aspect plus rigide, donc moins ductile, que les autres copolymères à structures aléatoires. Ce polymère est ainsi bien adapté aux applications industrielles exigeant une résistance aux déformations importante. L'éthylène peut parfois constituer entre 45 et 65% de la masse du copolymère. Dans ce cas, le thermoplastique est composé d'un homopolymère PP mélangé avec le copolymère PP contenant aléatoirement de l'éthylène.

V.3 Composition du polypropylène copolymère par spectroscopie FTIR

V.3.1 La spectroscopie FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthodologie qui permet de comprendre la structure de molécules individuelles et la composition de mélanges moléculaires. L'énergie des rayonnements infrarouges moyens modulés est utilisée pour analyser les échantillons. Elle permet à partir de la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de reconnaître les fonctions chimiques constituant le matériau. La lumière infrarouge est absorbée dans le cas où sa fréquence est directement liée aux énergies vibratoires de liaisons atomiques au sein de la molécule. La liaison peut absorber cette énergie lorsque son énergie vibratoire et l'énergie de la lumière infrarouge sont équivalentes. Une molécule possédant différentes liaisons qui vibrent à différentes énergies absorbent donc différentes longueurs d'onde du rayonnement infrarouge. La fréquence et l'intensité des bandes d'absorption individuelles permet d'effectuer une topographie des groupes caractéristiques de la molécule.

Cette technique de mesure est basée sur la loi de Beer-Lambert-Bouguer qui relie l'atténuation d'un faisceau lumineux aux propriétés du milieu qu'il traverse et son épaisseur [253]. L'absorbance A d'une molécule représente la proportion de lumière absorbée par la molécule pour une certaine longueur d'onde et est exprimée sous la forme suivante :

$$A = \varepsilon l c \tag{V.1}$$

avec :
ε correspond à l'absorptivité molaire qui caractérise la capacité d'un milieu à absorber de la lumière, en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.
l est la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré, en cm.
c est la concentration de la composante chimique absorbante, en $mol.L^{-1}$.

V.3.2 Analyse quantitative du polyéthylène présent dans le polypropylène copolymère

Afin de déterminer le pourcentage de polyéthylène présent dans le polypropylène copolymère, des mesures en spectroscopie FTIR sont réalisées. En premier lieu, des lots de polypropylène homopolymère mélangés avec différents pourcentages de polyéthylène sont conçus à partir d'une extrudeuse à double vis. Les granulés sont par la suite fondus et pressés pour obtenir des échantillons d'épaisseur 160 μm. Le pourcentage massique de polyéthylène dans les échantillons réalisés sont de 5, 10, 15 et 20%. L'intérêt de varier le pourcentage de polyéthylène est de comparer les absorbances de ces échantillons avec un celle du PP 48M10. Les absorbances de l'ensemble des échantillons mesurées pour une longueur d'onde comprise entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} sont présentées sur la Figure V.1. L'absorbance mesurée pour une longueur d'onde de 720 cm^{-1} est retenue pour estimer le pourcentage massique de polyéthylène du PP 48M10. En effet, la bande d'absorption du polyéthylène est à 720 cm^{-1}. Les pics d'absorbance mesurés à cette longueur d'onde sont comparés. La Figure V.2 montre l'évolution du pic d'absorbance en fonction du pourcentage massique de polyéthylène. A partir de cette évolution linéaire, le pic d'absorbance du PP 48M10 de 0,309 correspond à un pourcentage

massique de PE de 8,9%. Pour vérifier les résultats obtenus, la même analyse quantitative est réalisée pour un polypropylène copolymère Vistamaxx 6102FL contenant 16% de PE. Il a été trouvé que le pourcentage massique de PE de cet échantillon est de 15%. La fiabilité de cette technique de mesure est alors validée et possède une erreur de 6%. On déduit que le PE constitue 9,5% de la masse de notre copolymère.

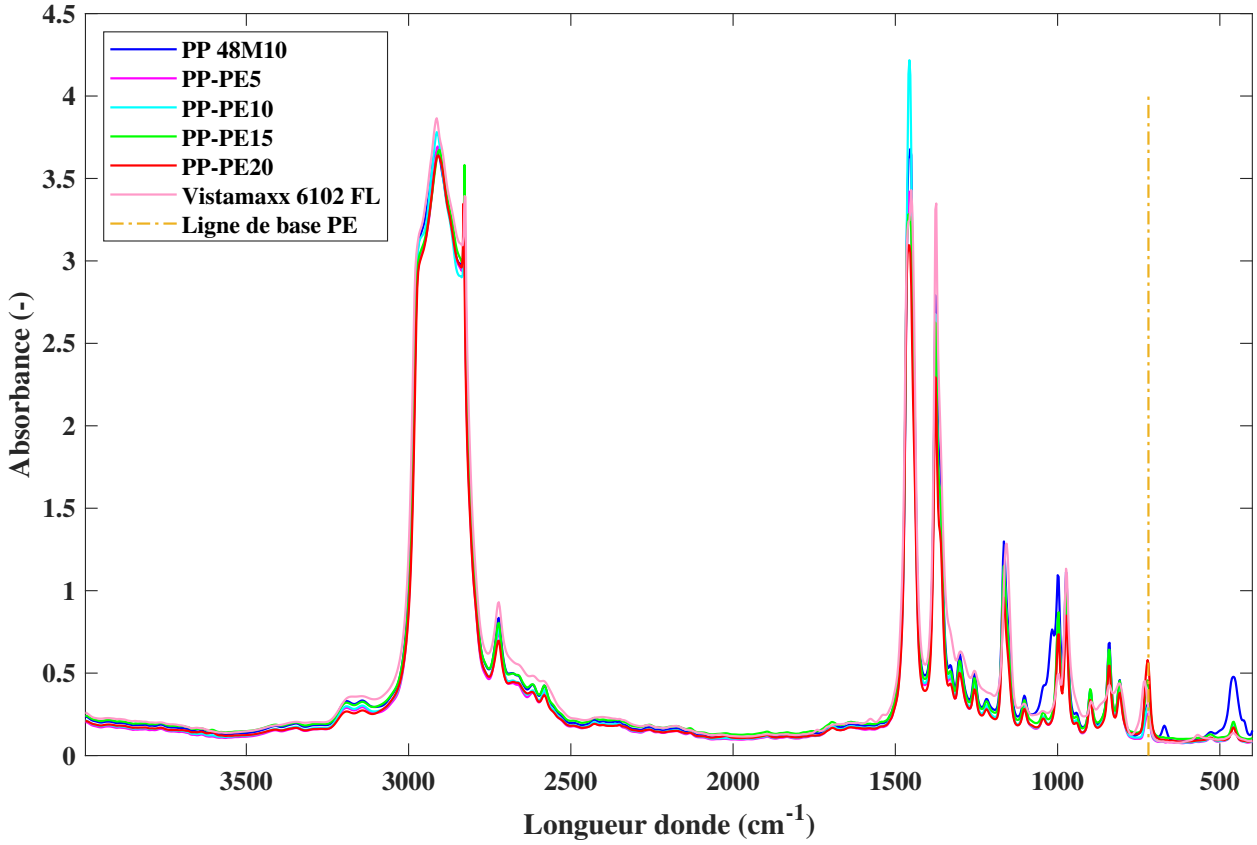


FIGURE V.1 – Absorbance de différents échantillons en fonction de la longueur d'onde de la lumière infrarouge

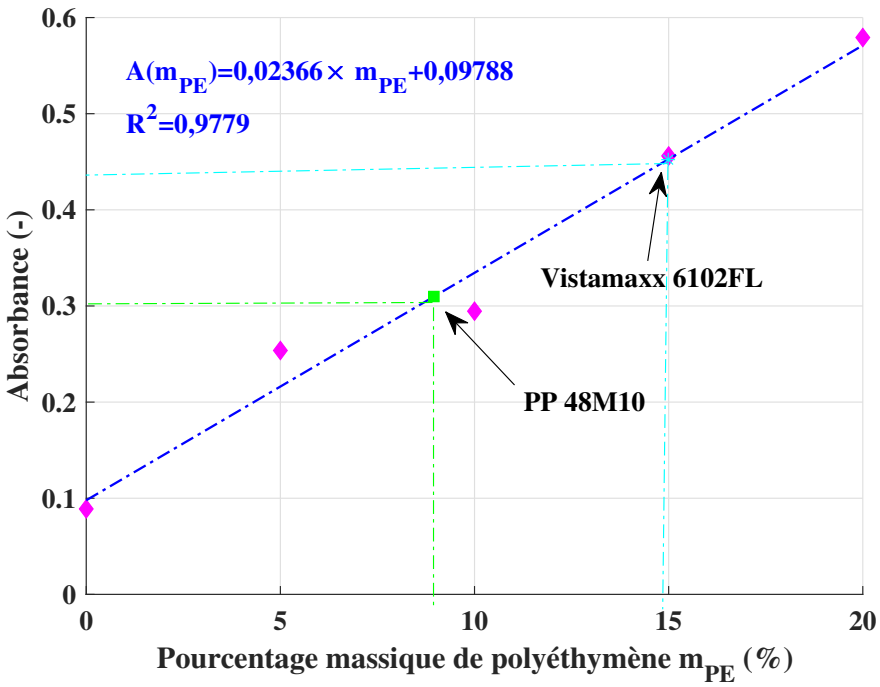


FIGURE V.2 – Évolution de l'absorbance en fonction du pourcentage massique du polyéthylène

V.4 Caractérisation des propriétés thermophysiques du copolymère

Les outils de caractérisation classiques sont de nouveau utilisés pour déterminer les propriétés thermophysiques requises pour le calcul d'identification. La chaleur spécifique et la masse volumique du polymère à l'état amorphe et semi-cristallin sont caractérisées afin de les implémenter sous la forme d'une loi de mélange dans le modèle numérique. Cependant, les conductivités thermiques du copolymère amorphe λ_a et semi-cristallin λ_{sc} sont déterminées pour évaluer encore une fois la robustesse de la méthode inverse en dehors de la zone de cristallisation. La connaissance de ces conductivités est également nécessaire pour prédire l'intervalle de variation des valeurs issues de la méthode inverse.

V.4.1 Chaleur spécifique du PP SABIC

Le protocole expérimental précédemment décrit (Section I.5.1) est appliqué sur ce polypropylène copolymère. L'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température est alors obtenue et représentée sur la Figure V.3. Le pic de fusion est observé à une température de 162°C. Un deuxième pic de fusion, de plus faible intensité, est observé aux alentours de 118°C. Il correspond à la fusion du polyéthylène [254] [255]. La chaleur spécifique dans chacun des domaines caoutchoutique et semi-cristallin est interpolée linéairement et la fluctuation autour de 118°C n'est pas prise en compte. Les équations représentant les évolutions linéaires de la chaleur spécifique en fonction de la température pour chacun des états amorphe et semi-cristallin sont présentées dans la Table V.1.

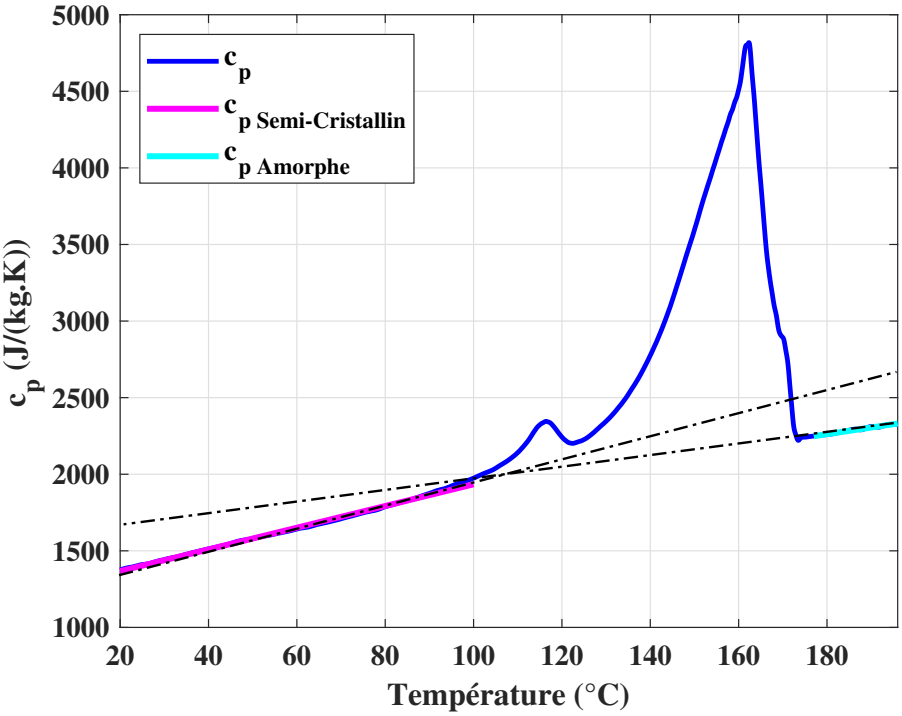


FIGURE V.3 – Évolution de la chaleur spécifique du PP SABIC en fonction de la température

TABLEAU V.1 – Chaleur spécifique des phases amorphe et solide en fonction de la température

Phase	$c_p(T)[J/(kg.K))]$	R^2
Semi-cristallin	$7,083 \times T[°C] + 1226$	0,9962
Amorphe	$4,352 \times T[°C] + 1478$	0,9799

V.4.2 Masse volumique du PP SABIC

V.4.2.1 Protocole de mesure

Le dispositif PvT-XT développé au laboratoire LTEN est utilisé pour mesurer l'évolution du volume spécifique du polypropylène [6] [201]. En premier lieu, le protocole réalisé consiste à mouler, à partir de granulés, un échantillon de masse comprise entre 500 et 800 mg. Les granulés sont fondus à une température de 200°C et puis refroidis sous une pression de 500 $bars$. Ensuite, la masse de l'échantillon est mesurée. Les isobares utilisées dans ces essais sont 25, 40 et 50 MPa. Le cycle de température appliqué est constitué de trois étapes principales :

1. Chauffage de la température ambiante à 200°C à une vitesse de chauffe de 30 K/min.
2. Effacement de l'histoire thermique en maintenant l'échantillon à 200°C pour une durée de 10 min. Une température de 200°C a été considérée compte tenu de la température de fusion thermodynamique du PP dont la valeur a été trouvée dans la section V.5.1.1 à venir.

3. Refroidissement jusqu'à la température ambiante à une vitesse de refroidissement de 2 K/min.

V.4.2.2 Résultats

La variation expérimentale du volume spécifique du PP en fonction de la température pour différentes isobares est représentée sur la Figure V.4. Les volumes spécifiques en phase semi-cristalline et amorphe diminuent avec l'augmentation de la pression en raison de la compressibilité du polymère. En outre, le changement de pente de l'évolution du volume spécifique souligne le phénomène de cristallisation. Lorsque la pression augmente, la température de fusion thermodynamique est translatée vers des températures plus élevées [256]. En effet, le début de la cristallisation est décalée vers des hautes températures avec l'augmentation de la pression.

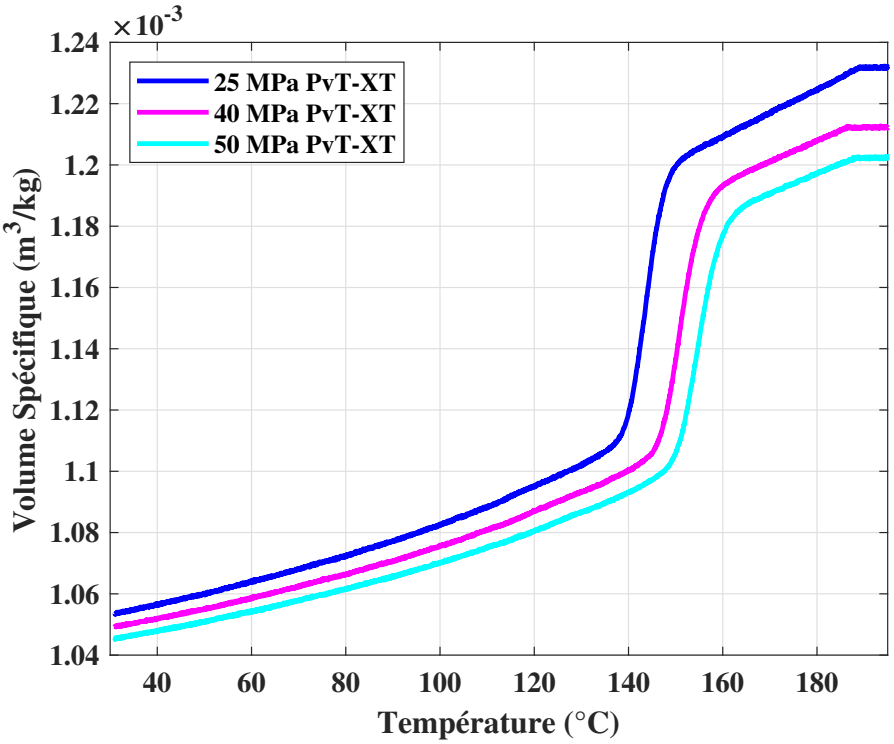


FIGURE V.4 – Évolution du volume spécifique du PP SABIC en fonction de la température pour trois pressions différentes

V.4.2.3 Application du modèle de Tait

Le modèle de Tait, présenté dans la Section IV.3.2.1, est appliqué sur les diagrammes PvT du polypropylène semi-cristallin en remplaçant la température de transition vitreuse T_g par la température de début de la cristallisation. L'application du modèle de Tait est représentée sur la Figure V.5. On trouve alors que le modèle décrit bien les mesures expérimentales pour différentes pressions.

A partir des paramètres estimés en appliquant ce modèle, la variation du volume spécifique du PP en phase amorphe et phase semi-cristalline à une pression de 12 *bars* est déduite et est donnée dans le Tableau V.2.

TABLEAU V.2 – Masse volumique des phases amorphes et semi-cristallines du PP SABIC en fonction de la température à une pression de 12 *bars*

Phase	$\rho(T)$ $[kg/m^3]$	R^2
Semi-Cristalline	$-0,5046 \times T[°C] + 961,7$	0,9997
Amorphe	$-0,4945 \times T[°C] + 882,5$	0,9999

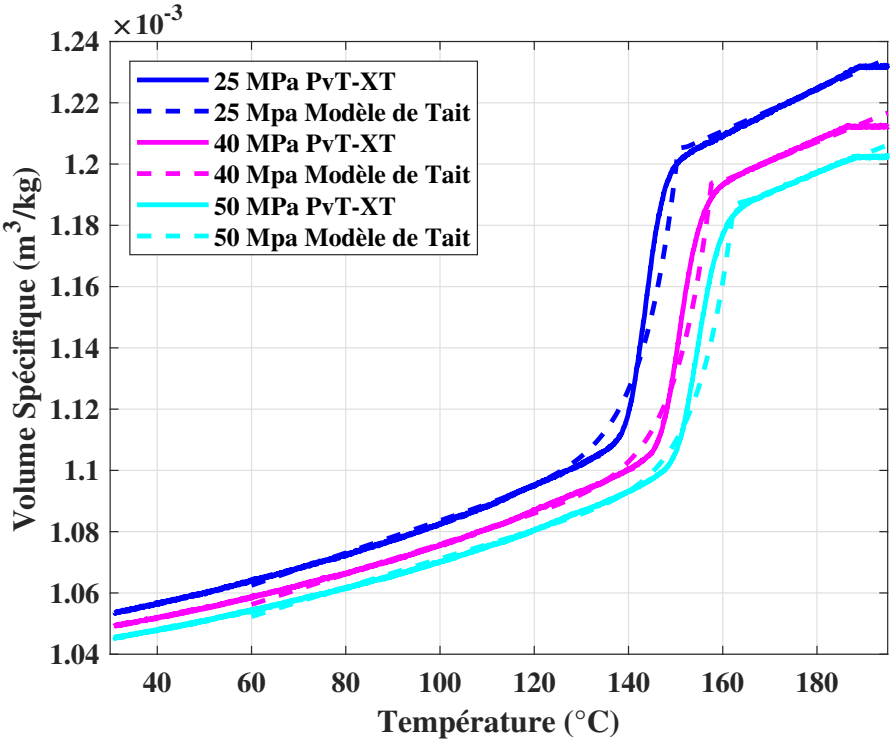


FIGURE V.5 – Modèle de Tait appliqué aux mesures PVT pour différentes pressions

V.4.3 Conductivité thermique du PP SABIC

V.4.3.1 Conductivité thermique du PP SABIC amorphe

La conductivité thermique du PP SABIC amorphe est mesurée à partir de la méthode flash (Section V.4.3.1). Les valeurs de la conductivité ainsi que les barres d'erreur associées sont alors obtenues sur une plage de température comprise entre 165°C et 190°C (Figure V.6). Le calcul des incertitudes sur les valeurs mesurées est identique au calcul réalisé dans le chapitre précédent (Section IV.5.1). Les valeurs obtenues sont comprises entre 0,13 $W/(m.K)$ et 0,16 $W/(m.K)$ et ne varient par linéairement en fonction de la température. Ces résultats sont en bon accord avec les mesures de conductivités thermiques d'un polypropylène copolymère effectuées par Zhang *et al.* sur une plage de température comprise entre 166°C et 216°C [257]. Les valeurs de conductivité autour de 0,16 $W/(m.K)$, obtenues pour des niveaux de température de 170°C et 175°C, ont l'air d'être surestimées. Cette imprécision est peut être due au fait que le modèle tricouche de Lee [243] utilisé ne prend en compte ni les résistances thermiques de contact entre les couches ni les pertes thermiques à la surface du matériel.

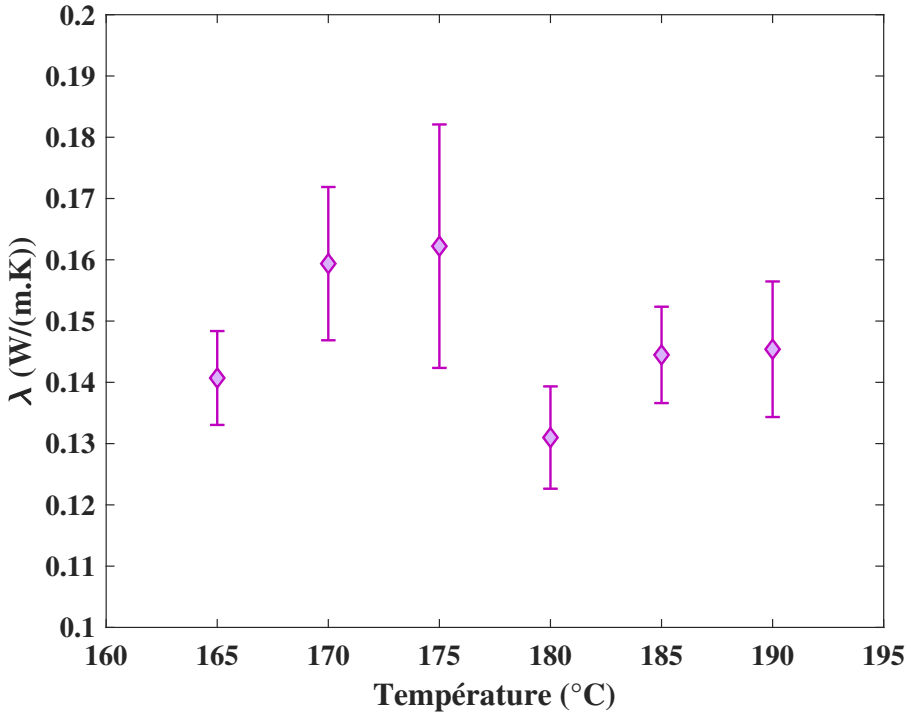


FIGURE V.6 – Évolution de la conductivité thermique du PP SABIC amorphe en fonction de la température

V.4.3.2 Conductivité thermique du PP SABIC solide

La conductivité thermique de trois échantillons différents de polypropylène a été mesurée, à l'aide de la plaque chaude gardée, sur un intervalle de température allant de 25°C à 100°C. La valeur moyenne de la conductivité à chaque température a été retenue (cf. barres d'erreur sur la Figure V.7). L'évolution de la conductivité thermique du PP solide, en fonction de la température est représentée sur la Figure V.7. Les valeurs de la conductivité thermique sont comprises entre 0,185 $W/(m.K)$ et 0,21 $W/(m.K)$ et la tendance linéaire associée à cette variation est la suivante :

$$\lambda(T) = 2,533 \times 10^{-3} \times T[^{\circ}C] + 0,1809 \quad \text{avec} \quad R^2 = 0,9752 \tag{V.2}$$

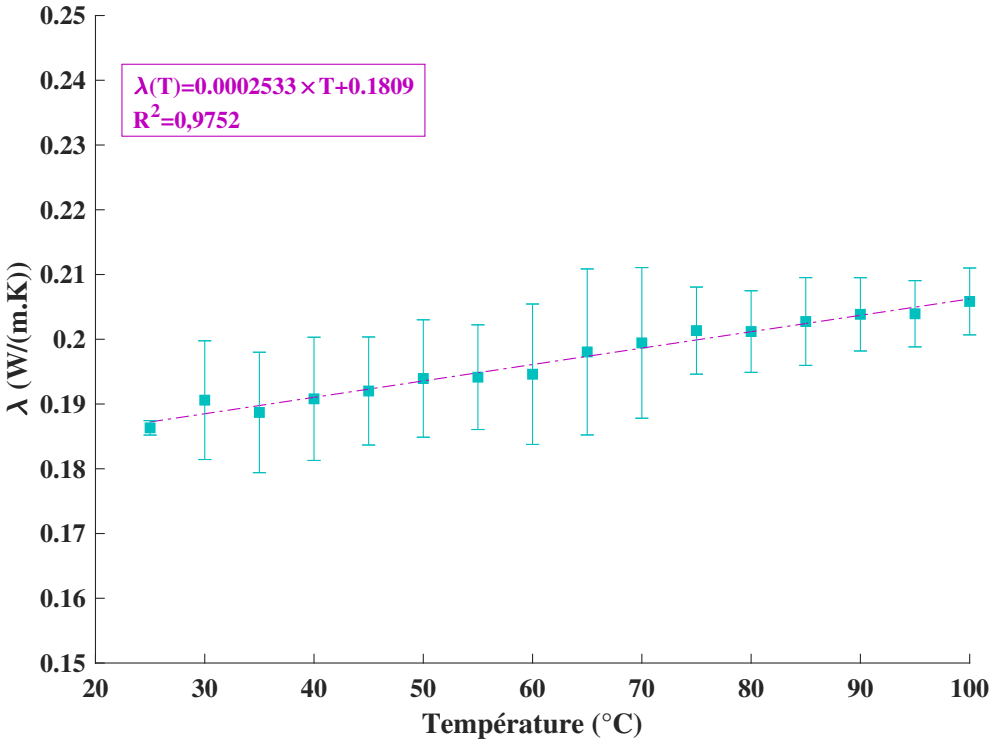


FIGURE V.7 – Évolution de la conductivité thermique du PP SABIC solide en fonction de la température

V.5 Cinétique de cristallisation du polypropylène copolymère

L'étude de la cinétique de cristallisation du PP copolymère est réalisée par des mesures différentielles calorimétriques classique et flash. L'intérêt d'utiliser ces deux technologies est d'élargir la plage de température sur laquelle les coefficients d'Avrami et de Nakamura sont caractérisés. Une connaissance exacte de la cinétique de cristallisation est exigée pour une résolution fiable du problème inverse. Dans ce contexte, différents protocoles expérimentaux sont appliqués dépendamment de la température de cristallisation et du signal calorimétrique correspondant. La DSC flash, spécialisée pour les mesures de nanocalorimétrie, est utilisée dans le cas où les grandes vitesses de refroidissement ne peuvent pas être réalisées par la DSC classique.

V.5.1 Mesure par calorimétrie différentielle classique

V.5.1.1 Température de fusion thermodynamique

La température de fusion thermodynamique T_f^0 est définie par la température au niveau de laquelle l'enthalpie libre du polymère fondu est égale à l'enthalpie libre d'un cristal parfait. Elle est déterminée à partir des essais DSC selon la méthode d'Hoffman-Weeks [29]. T_f^0 correspond à l'intersection de la droite $T_f = T_c$ avec la droite $T_f = f(T_c)$ qui est trouvée expérimentalement. Les températures de fusion sont obtenues en effectuant des cristallisations

isothermes suivies d'une fusion jusqu'à une température de 200°C à une vitesse de chauffe de 10 K/min. La température de fusion T_f est définie comme le maximum du pic de fusion. Les températures de fusion sont obtenues pour des cristallisations isothermes à des températures entre 135 et 145°C. La Figure V.8 représente la méthode d'Hoffman-Weeks appliquée sur le PP de l'étude. On retrouve une température de fusion thermodynamique autour de 197°C. Cette valeur est en bon accord avec la littérature [1] [258] [259] [260].

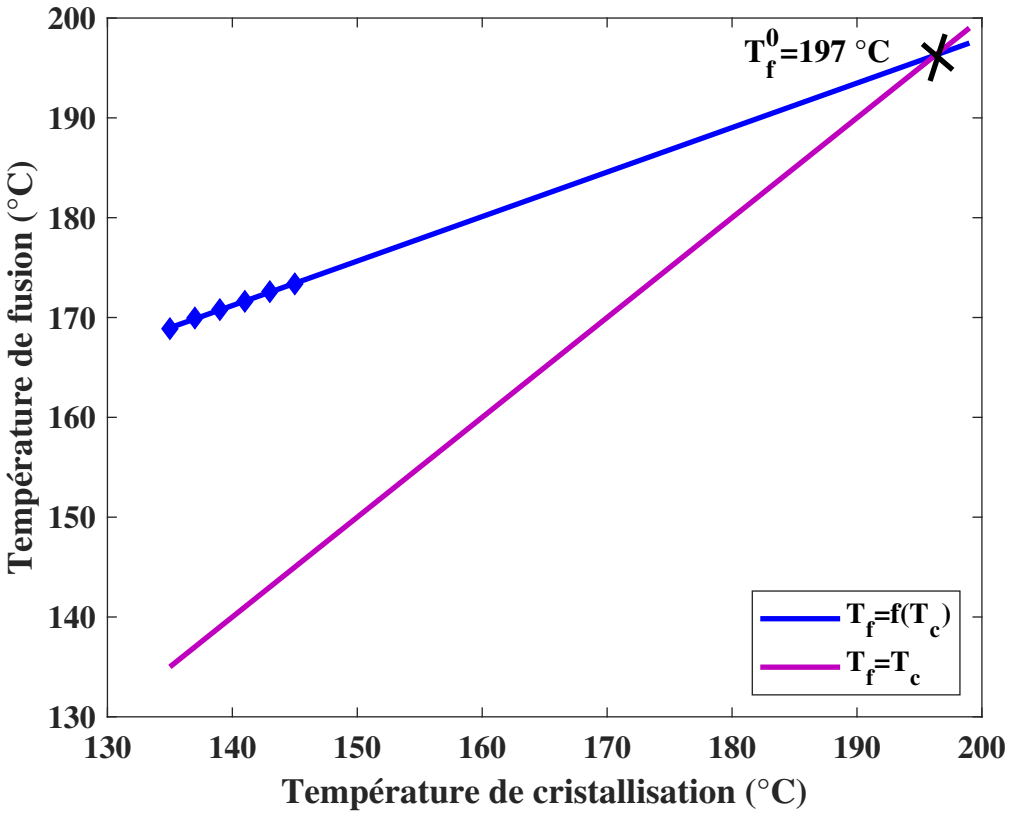


FIGURE V.8 – Détermination de la température de fusion thermodynamique du polypropylène

V.5.1.2 Cinétique isotherme

L'étude de la cristallisation isotherme de ce copolymère est réalisée en effectuant sa fusion à une température de 200°C pendant 5 min. Le polymère est ensuite refroidi à une vitesse de 60 $°C/min$ jusqu'à la température de cristallisation choisie. La vitesse de refroidissement de 60 $°C/min$ est suffisamment élevée pour inhiber la cristallisation anisotherme comme démontré dans le Section V.5.2.3 à venir. La température est alors maintenue entre 15 et 45 min afin de garantir que la cristallisation soit complète. Un flux de chaleur exothermique est observé au niveau des phases isothermes. Il correspond au phénomène de cristallisation. Les flux de chaleur associés à la cristallisation isotherme à des températures entre 135°C et 145°C sont présentés sur la Figure V.9. Comme attendu, la cristallisation devient plus rapide lorsque le degré de surfusion ($\Delta T = T_f^0 - T$) augmente. En s'approchant de la température de fusion, le flux a tendance à s'étaler et on observe une cristallisation plus lente.

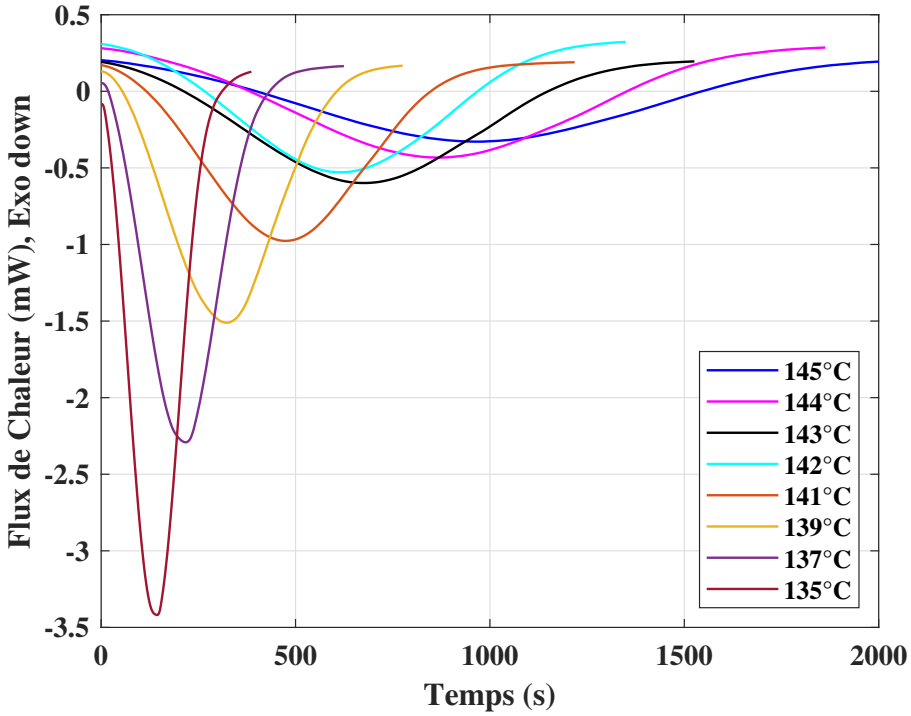


FIGURE V.9 – Courbes des flux de chaleur associées à la cristallisation isotherme à différentes températures

L'enthalpie totale de cristallisation est obtenue en intégrant le flux de chaleur exothermique sur la plage de transformation. L'enthalpie de cristallisation reste globalement constante et une valeur moyenne de 90,34 J/g avec un écart-type de $\pm$ 2,51 J/g est obtenue. La cristallinité relative est calculée par le rapport entre l'enthalpie dégagée du début de cristallisation jusqu'à l'instant t et l'enthalpie totale de cristallisation :

$$\alpha(t) = \frac{\int_0^t h(t)dt}{\Delta H_{tot}} \tag{V.3}$$

La Figure V.10 présente l'évolution de la cristallinité relative en fonction du temps. Les paramètres d'Avrami sont alors obtenus en traçant $\ln(-\ln(1-\alpha(t)))$ en fonction de $\ln(t)$. Les droites obtenues sont présentées sur la Figure V.11.

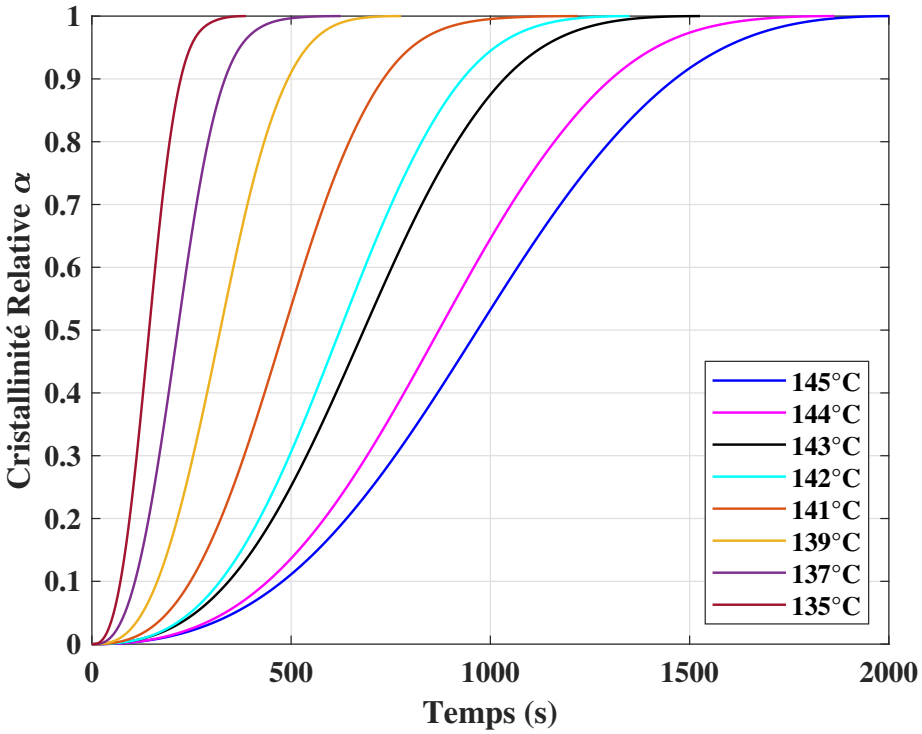


FIGURE V.10 – Évolution de la cristallinité relative au cours des cristallisations isothermes à différentes températures

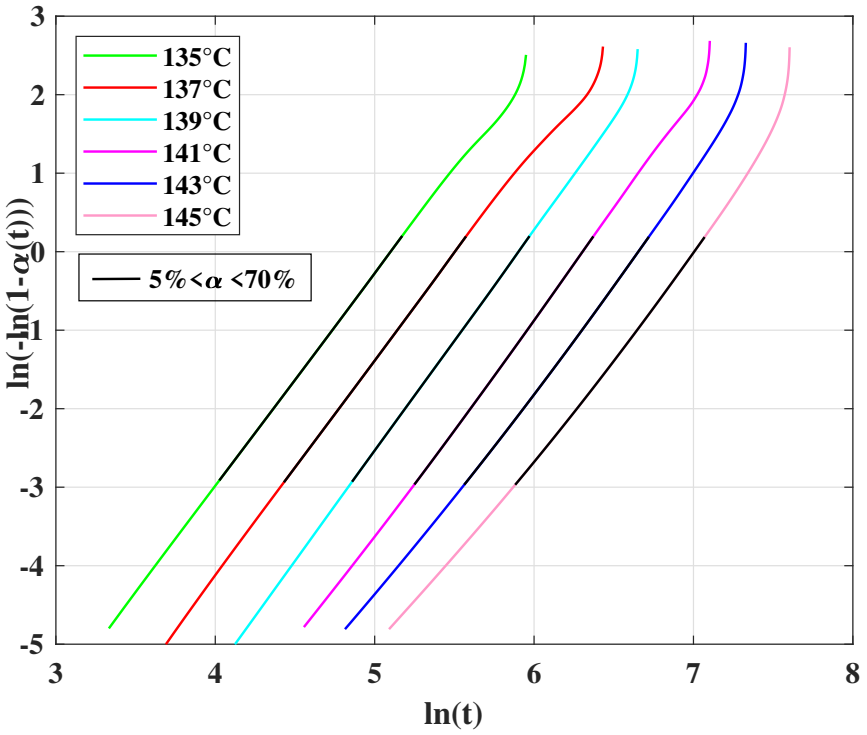


FIGURE V.11 – Droites d'Avrami pour la cristallisation isotherme à différentes températures

L'ordonnée à l'origine des droites est $\ln(K_{av})$ et la pente correspond à l'exposant d'Avrami n. L'exploitation des droites faite pour une cristallinité relative entre 5% et 70% présente un bon accord avec le modèle d'Avrami. La Figure V.12 présente les paramètres d'Avrami ainsi calculés. Le coefficient d'Avrami n de ce polymère est autour de 3, ce qui correspond à une germination instantanée formant des entités cristallines de type sphérolite. Le modèle d'Avrami est en cohérence avec les mesures expérimentales comme le montre la Figure V.13.

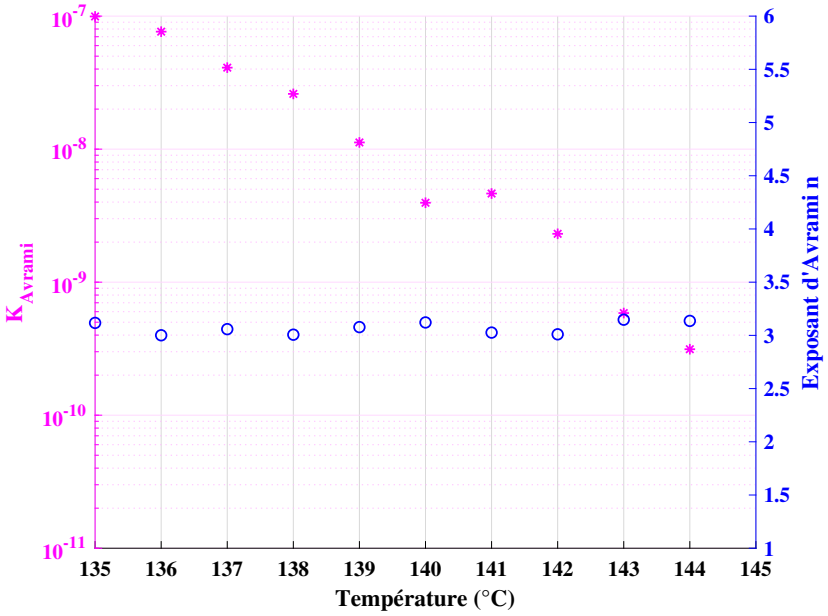


FIGURE V.12 – Coefficients et exposants d'Avrami pour différentes températures de cristallisation isotherme

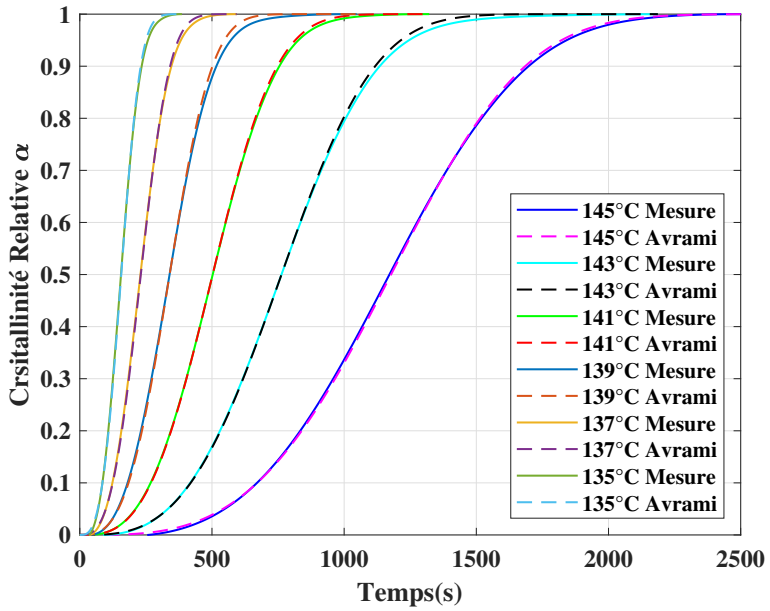
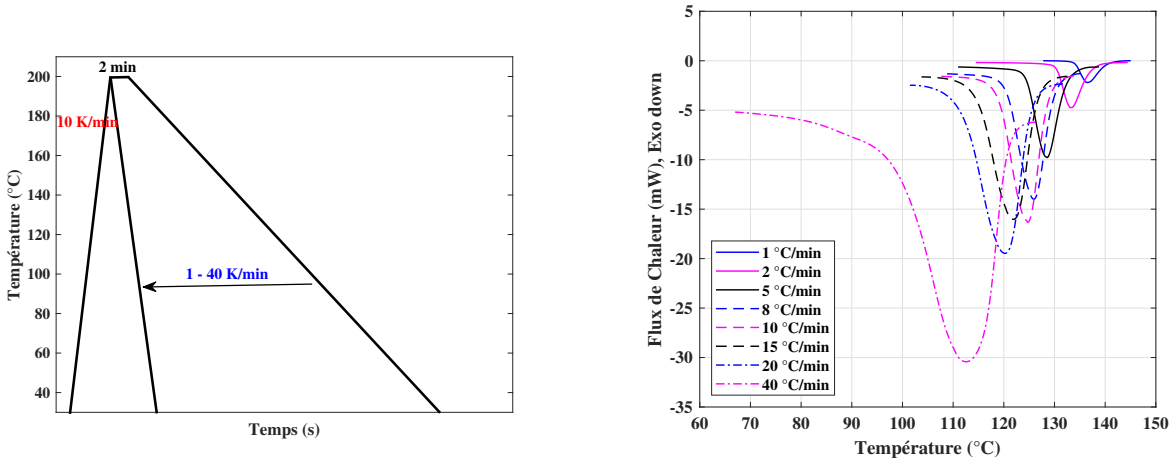


FIGURE V.13 – Cristallinités relatives mesurées à partir d'essais isothermes en DSC et comparaison avec le modèle d'Avrami

Les coefficients d'Avrami décrivant la cinétique de cristallisation isotherme sur une plage de température comprises entre 135°C et 145°C sont alors obtenues. Etant donné que notre application expérimentale consiste à simuler la cristallisation du copolymère durant son refroidissement, la théorie de Nakamura est appliquée dans la section suivante. A partir de la relation existante entre les coefficients d'Avrami et de Nakamura (Équation I.20), les cinétiques de cristallisation caractérisées par les deux modèles sont comparées.

V.5.1.3 Cinétique anisotherme

La cristallisation anisotherme est étudiée pour différentes vitesses de refroidissement comprises entre 1 et 40 K/min. Le protocole appliqué et illustré sur la Figure V.14a consiste à chauffer le PP jusqu'à 200°C à une vitesse de 10 K/min et de le refroidir à une vitesse constante comprise entre 1 et 40 K/min. Les flux de chaleur enregistrés sont présentés sur la Figure V.14b. On remarque un décalage du début de cristallisation vers de basse température avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement [222]. On parle de cristallisation hors équilibre.



(a) (b)

FIGURE V.14 – Cristallisation anisotherme : (a) Cycles de température appliqués (b) Courbes de flux de chaleur obtenues pour différentes vitesses de refroidissement

L'évolution de l'avancement de la cristallisation au cours du refroidissement est obtenue par intégration des flux exothermiques. L'évolution de la cristallinité relative en fonction de la température (Figure V.15) a la forme d'une sigmoïde qui est associée à un mécanisme de germination-croissance.

Le modèle de Nakamura, sous sa forme différentielle (Équation V.4) [39] [40], est utilisé pour calculer les coefficients de Nakamura K_{Nak} à partir des évolutions de cristallinité relative calculées.

$$\frac{d\alpha}{dt} = n.K_{Nak}(T)(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{n-1}{n}} \tag{V.4}$$

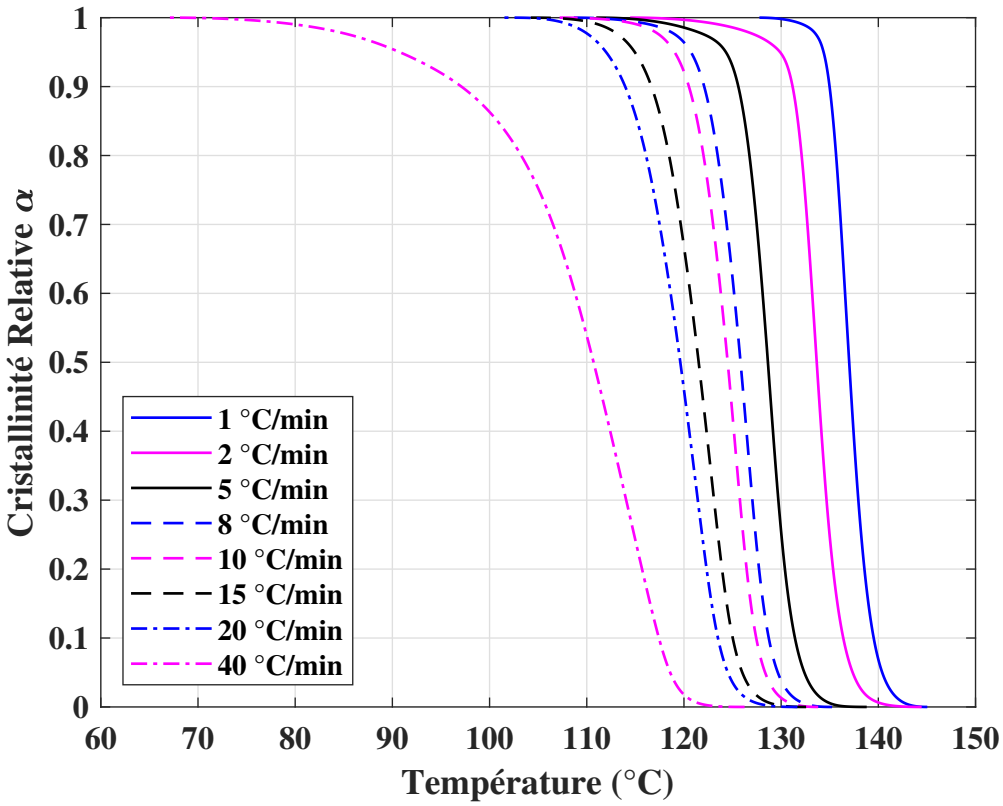


FIGURE V.15 – Évolution de la cristallinité relative durant les cristallisations anisothermes pour différentes vitesses de refroidissement

Le coefficient d'Avrami est fixé à $n = 3$ en cohérence avec les mesures réalisées en condition isotherme (Figure V.12). L'évolution du coefficient de Nakamura pour les différentes vitesses de refroidissement est présentée sur la Figure V.16. L'identification de K_{Nak} est réalisée dans la zone de recouvrement par une forme gaussienne $K_{Nak}(T) = a \times exp(b \times T) + c \times exp(d \times T)$ [6]. Les coefficients d'Avrami et de Nakamura sont liés par la relation suivante : $K_{av}^{\frac{1}{n}} = K_{Nak}$. Les évolutions de la constante de cinétique de Nakamura en fonction de la température obtenue par les mesures isothermes et anisothermes sont présentées sur la Figure V.17. On observe un très bon accord entre les résultats obtenus pour les deux essais.

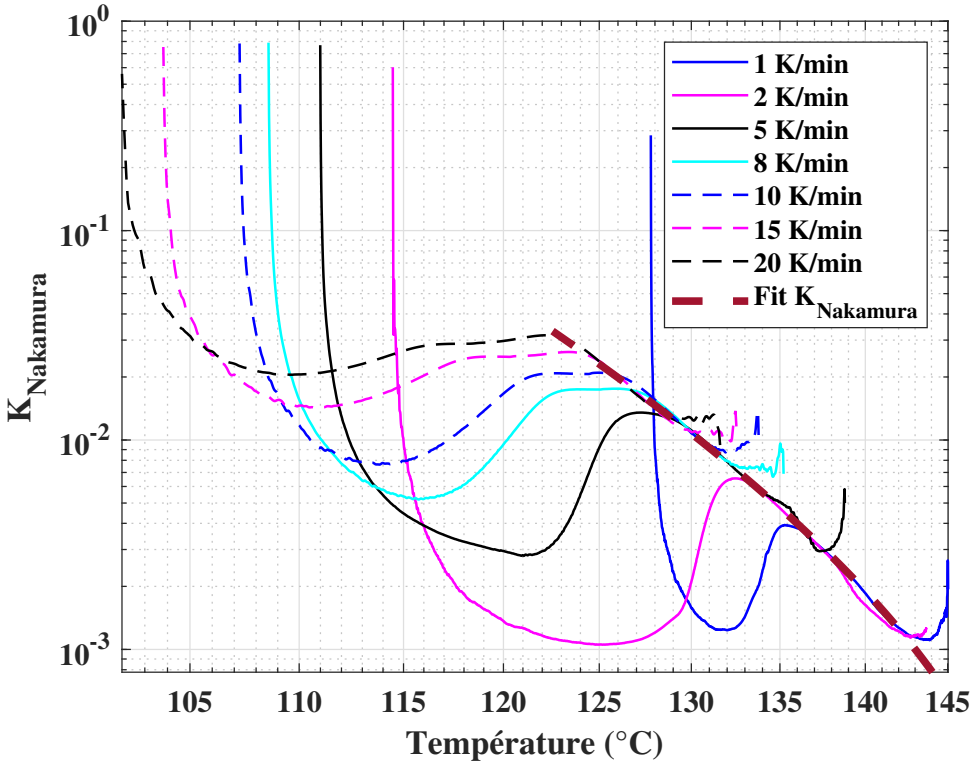


FIGURE V.16 – Fonction $K_{Nakamura}$ calculée à partir des essais non isothermes

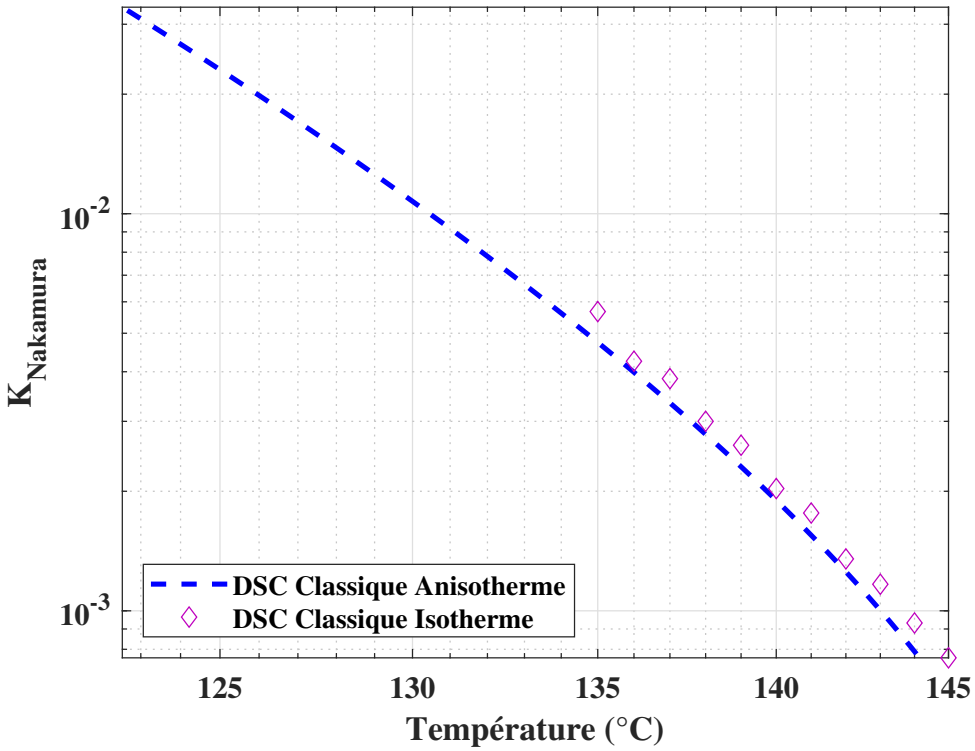


FIGURE V.17 – Coefficients de Nakamura calculés à partir des mesures isothermes et anisothermes

V.5.2 Étude nanocalorimétrique : DSC Flash

Une gamme étroite de température de cristallisation (entre 135°C et 145°C) a été étudiée en DSC classique, qui ne correspond pas forcément aux conditions expérimentales que nous allons mettre en oeuvre pour l'identification. Ainsi, les signaux exothermiques détectés ne sont exploitables que lorsque la cristallisation commence après le début du palier isotherme ce qui exige des vitesses de refroidissement élevées (en conservant l'uniformité de la température de l'échantillon). La vitesse de refroidissement de la DSC classique est alors un facteur limitant l'étude de la cristallisation isotherme à une faible gamme de températures. L'intérêt de la technologie nanocalorimétrique est de s'affranchir de ce problème et d'étendre la gamme de caractérisation en appliquant des vitesses de chauffe et de refroidissement qui peuvent atteindre 10^4 K/s en raison de la taille de l'échantillon notablement plus faible.

V.5.2.1 Présentation de l'appareil

La DSC Flash utilisée est la "DSC Mettler Flash 1" présentée sur la Figure V.18. Elle fonctionne sur le principe de la DSC à compensation de puissance. La puce calorimétrique est constituée de deux cellules identiques, une pour l'échantillon et une pour la référence. Les deux cellules sont constituées d'une membrane de 1,6 mm de côté et de 2 μm d'épaisseur. Dans le but d'obtenir une température homogène, la zone circulaire de 0,5 mm de diamètre est recouverte d'aluminium. Le système de chauffage est constitué de deux résistances. La première réalise la consigne de température donnée et la deuxième assure la compensation entre les cellules de l'échantillon et de la référence. L'échantillon est placé dans un carré de 0,15 mm de côté. Afin de réaliser les mesures, huit thermocouples sont disposés autour du carré formant une thermopile pour la mesure de la température. L'ensemble de ces éléments est maintenu sur un support en céramique regroupant 14 plots de connexion. Les vitesses de

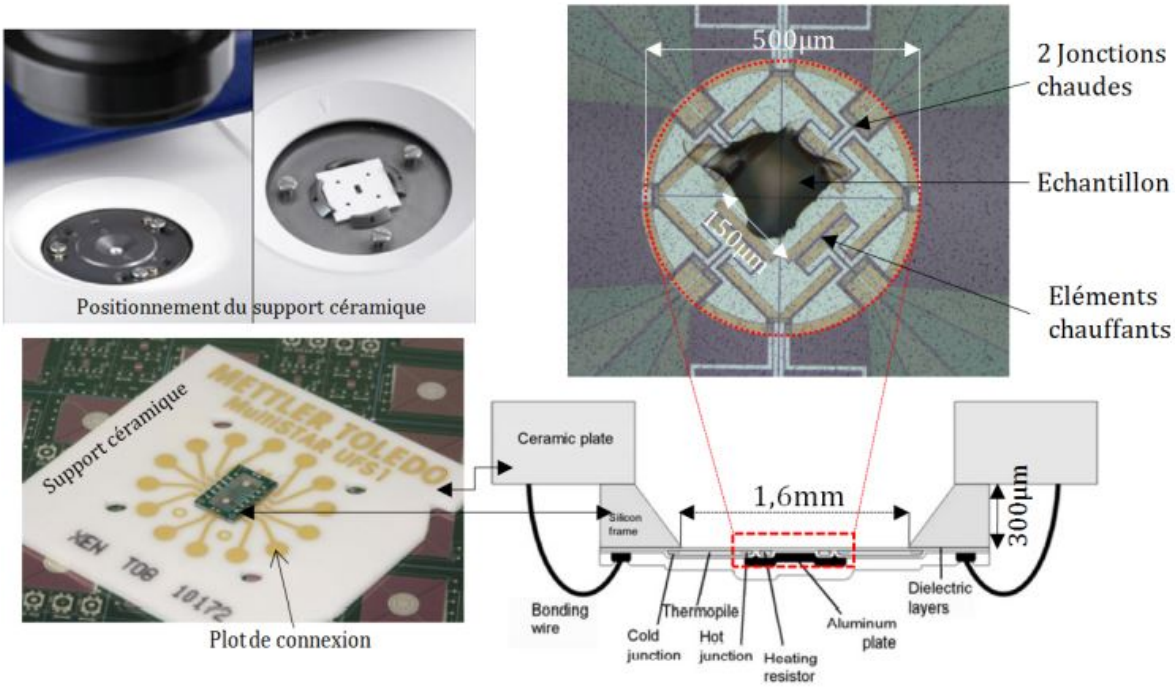


FIGURE V.18 – Dispositif DSC Flash [6]

refroidissement et de chauffe maximales atteintes par la DSC Flash sont de 10000 K/s et de 20000 K/s respectivement dans une gamme de température de -95 $°C$ à 420 $°C$ et un temps de réponse de 5 ms.

V.5.2.2 Préparation de l'échantillon et estimation de sa masse

De petites pièces ont été découpées d'un granulé de PP à l'aide d'un scalpel sous un microscope stéréoscopique. L'échantillon est placé dans la cellule adéquate et est ensuite chauffé à 10 K/s jusqu'à sa température de fusion afin d'établir un bon contact entre l'échantillon et la membrane (Figure V.19).

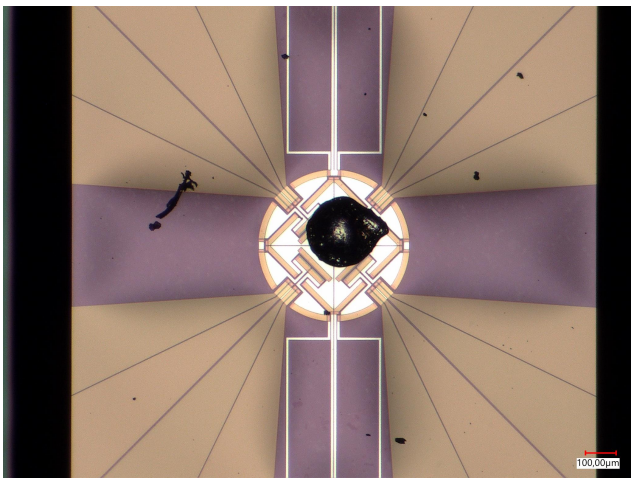


FIGURE V.19 – Photographie du nano-échantillon de PP obtenu par microscopie optique

La méthode d'estimation de la masse de l'échantillon consiste, selon Schawe [261], à utiliser les enthalpies de fusion obtenues en DSC Classique et en DSC Flash pour les mêmes vitesses de chauffe. Les deux échantillons ont subi une cristallisation anisotherme à une vitesse de refroidissement de 20 K/min étant donné que cette vitesse est accessible par les deux technologies. L'enthalpie de fusion en DSC Flash est obtenue par chauffage à une vitesse de 100 K/s alors que l'échantillon en DSC Classique est fondu à une vitesse de 0,33 K/s. La masse de l'échantillon correspond alors au rapport des deux enthalpies :

$$m = \frac{\Delta H_{FDSC}}{\Delta h} \tag{V.5}$$

Où ΔH_{FDSC} en J est l'enthalpie de fusion en DSC Flash, et Δh en J/g est l'enthalpie massique de fusion obtenue en DSC Classique.
Ainsi, la masse de l'échantillon sur lequel nos mesures en DSC Flash sont faites est de 657 ng. D'après Faraj [262], cette masse est représentative des effets physiques se produisant au niveau de l'échantillon. En effet, un échantillon de trop faible masse n'est pas représentatif du phénomène de cristallisation, puisque la cinétique de cristallisation dans un film de polymère est différente de celle dans un matériau plus massif en raison des effets de surface [263].

V.5.2.3 Choix de la vitesse de refroidissement

Afin d'étudier la cristallisation isotherme, le polymère est refroidi de l'état fondu à la température de cristallisation désirée. Pour que le polymère soit complètement amorphe avant que ne débute la cristallisation, la vitesse de refroidissement doit être suffisamment élevée pour empêcher celle-ci d'avoir lieu durant la phase de refroidissement. Le choix de la vitesse de refroidissement dépend fortement de la cinétique de cristallisation du polymère. Afin de déterminer celle-ci convenablement, un protocole expérimental spécifique est appliqué. L'échantillon est fondu à une température de 220°C et est maintenu à cette température pendant une seconde afin d'effacer son histoire thermique. Il est ensuite refroidi à une vitesse allant de 100 à 6000 K/s jusqu'à -50°C. Le polymère est alors refondu par chauffage à une vitesse de 1000 K/s. Cette vitesse a été sélectionnée de sorte que le pic de fusion soit clairement observable. Les courbes de chauffe sont analysées en se focalisant plus précisément sur la cristallisation froide. L'enthalpie de la cristallisation froide indique à quel point la cristallisation anisotherme a été inhibée durant le refroidissement. En effet, plus la cristallisation durant le refroidissement est limitée, plus le phénomène de la cristallisation froide durant la phase de chauffe s'accentue. Les courbes de chauffage enregistrées suite aux refroidissements à différentes vitesses sont présentées sur la Figure V.20.

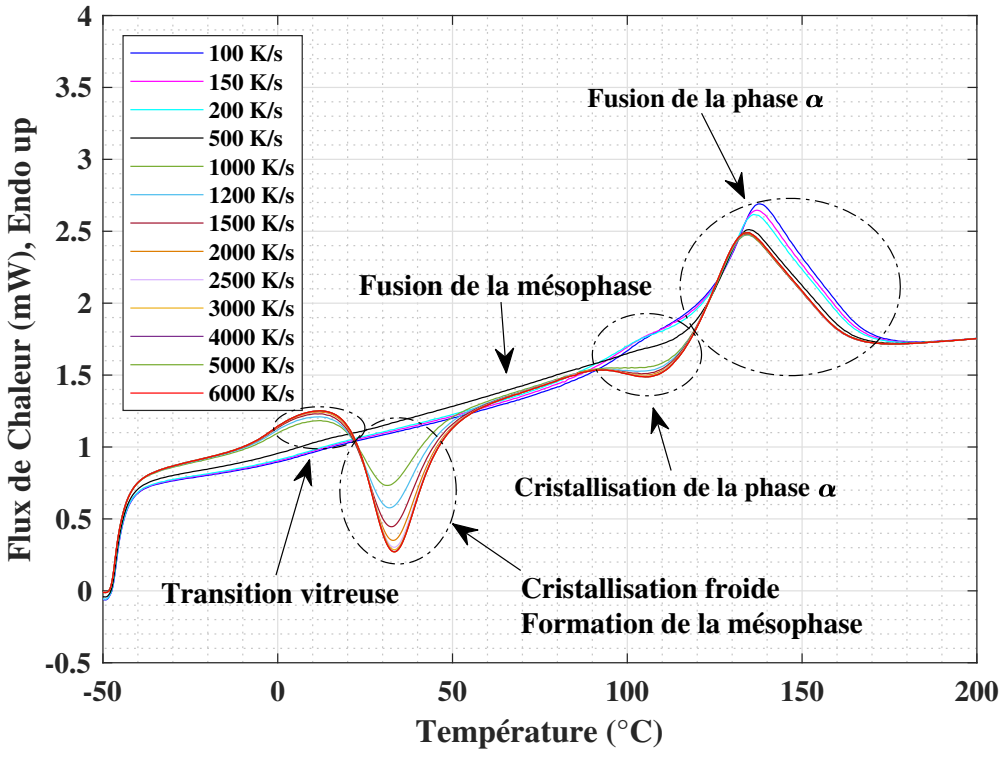


FIGURE V.20 – Courbes de chauffage enregistrées en DSC Flash suite à des cristallisations à plusieurs vitesses de refroidissement

Des pics exothermiques et endothermiques sont observés durant le chauffage du polymère. Le copolymère contient un pourcentage de polypropylène isotactique [264] et le comportement de ce polymère en phase de chauffe est similaire à celui observé par Amirdine [20] sur le PP MOPLEN. D'après Schawe *et al.* [265], la cristallisation froide correspond à la formation de la mésophase (formation de cristaux liquides qui sont intermédiaires entre la phase liquide

et la phase solide). Ces cristaux vont ensuite fondre pour former un pic endothermique. Ce pic n'est pas clairement observé alors il a été mis en relief sur la Figure V.21 en représentant uniquement les courbes ayant un pic de cristallisation froide. La fusion de la mésophase est suivie par la cristallisation de la phase α. Le dernier pic de fusion est attribué à la fusion des cristaux α. Il est remarqué que la température de fusion en DSC Flash est inférieure à celle obtenue en DSC Classique. Cette différence est principalement due à la taille de l'échantillon et à la vitesse de refroidissement adoptée en mesure nanocalorimétrique.

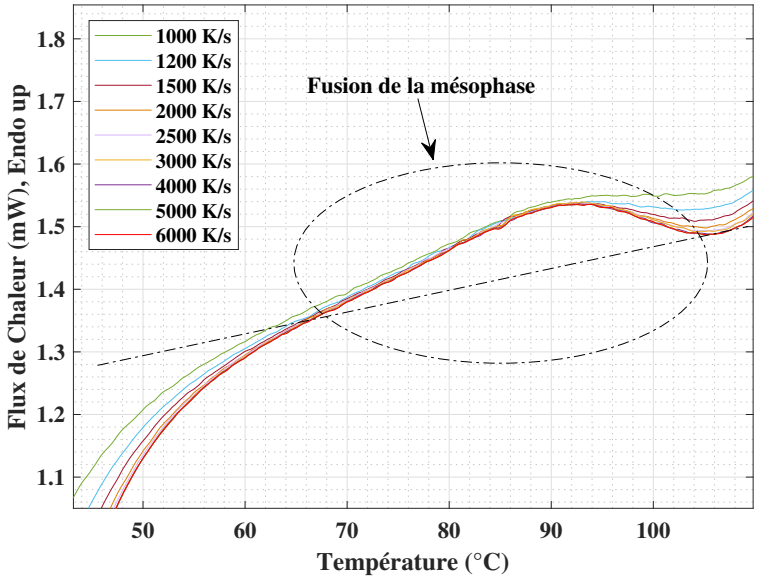


FIGURE V.21 – Enregistrement des pics de fusion de la mésophase

La Figure V.22 montre l'évolution de l'enthalpie de la cristallisation froide en fonction de la vitesse de refroidissement. Pour des vitesses inférieures à 1000 K/s, la cristallisation froide n'est pas observée signalant que l'échantillon s'est totalement cristallisé durant le refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement augmente, plus l'échantillon devient amorphe amplifiant ainsi le flux de la cristallisation froide. Pour une vitesse égale ou supérieure à 3000 K/s, l'enthalpie devient constante. Alors, le refroidissement à 3000 K/s est suffisante pour "tremper" le polymère. Pour la suite, on adoptera une vitesse de refroidissement de 4000 K/s pour étudier la cristallisation isotherme.

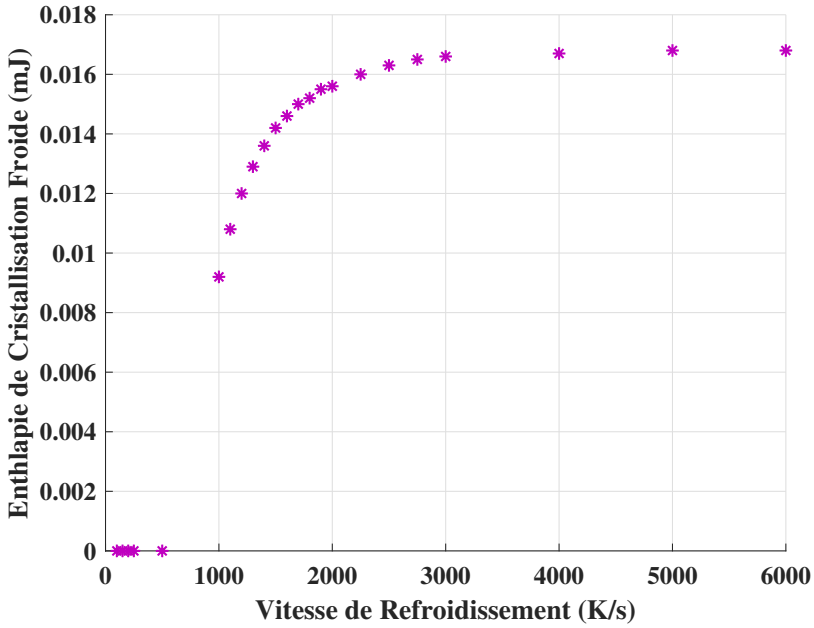


FIGURE V.22 – Évolution de l'enthalpie de la cristallisation froide en fonction de la vitesse de refroidissement

V.5.2.4 Cristallisation isotherme

Méthode directe La cristallisation isotherme du polymère est étudiée par DSC Flash sur une large gamme de température par deux méthodes : la méthode directe et la méthode discrète. Lorsque le flux de chaleur dégagé est détectable et intégrable, la méthode directe est appliquée et est similaire à la démarche appliquée durant l'exploitation des mesures faites en DSC Classique. Dans le cas où le temps de cristallisation est long, la méthode directe n'est plus efficace (signal trop faible) et est remplacée par la méthode discrète.

Avec la méthode directe, la cristallisation isotherme est étudiée sur une gamme de température comprise entre 86°C et 118°C. Le cycle de température appliqué consiste à chauffer l'échantillon jusqu'à 200°C à une vitesse de 1000 K/s. Il est maintenu à cette température durant une seconde et est ensuite refroidi jusqu'à la température de cristallisation à une vitesse de 4000 K/s. La durée du palier isotherme varie entre 0,1 et 30 secondes. Les pics exothermiques enregistrés sont présentés sur la Figure V.23. L'intégration des pics de flux permet de retrouver l'évolution de la cristallinité relative en fonction du temps (Figure V.24).

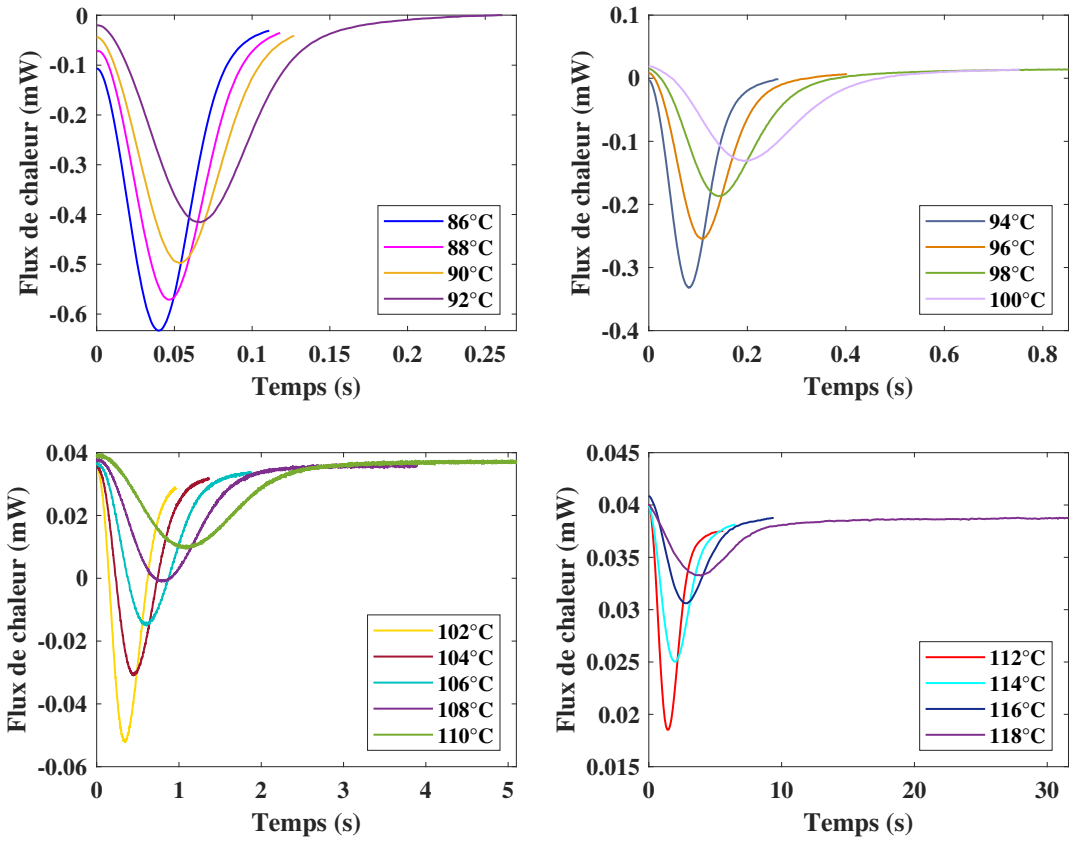


FIGURE V.23 – Flux de chaleur enregistrés par la DSC Flash durant la cristallisation isotherme pour des températures entre 86°C et 118°C

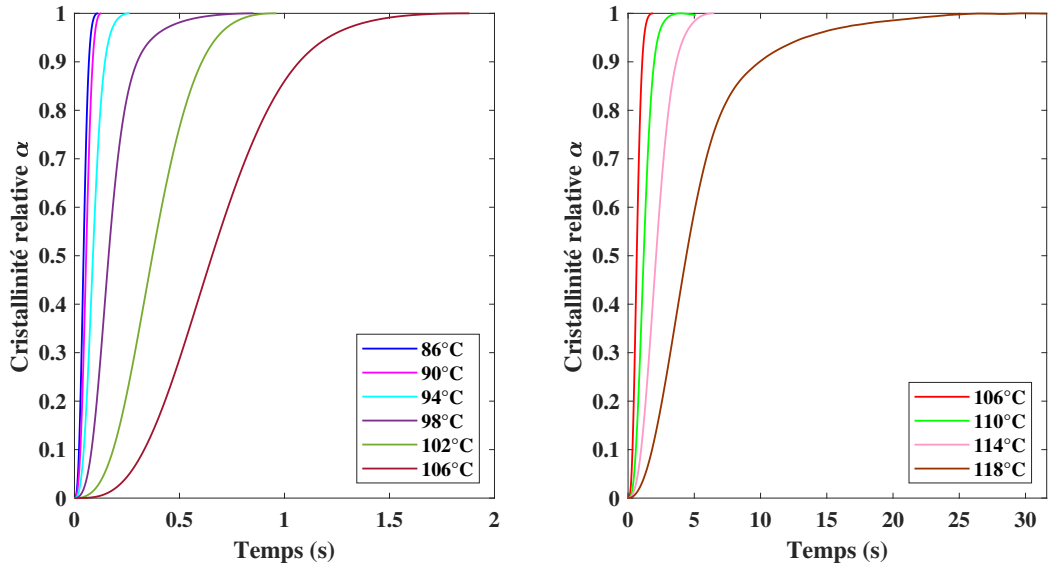


FIGURE V.24 – Évolution de la cristallinité relative durant la cristallisation isotherme pour des températures entre 86°C et 118°C

Méthode discrète Pour une cristallisation lente, le flux dégagé est trop faible pour réaliser une intégration précise comme en méthode directe. Par conséquent, la cristallisation isotherme du PP à des températures comprises entre 120°C et 132°C est observée par méthode discrète. Cette technique consiste à varier pour une même isotherme le temps de cristallisation et d'observer la phase de fusion qui la suit. L'enthalpie de fusion durant la phase de chauffage permet d'estimer l'avancement de la cristallisation. La Figure V.25 présente le protocole expérimental appliqué.

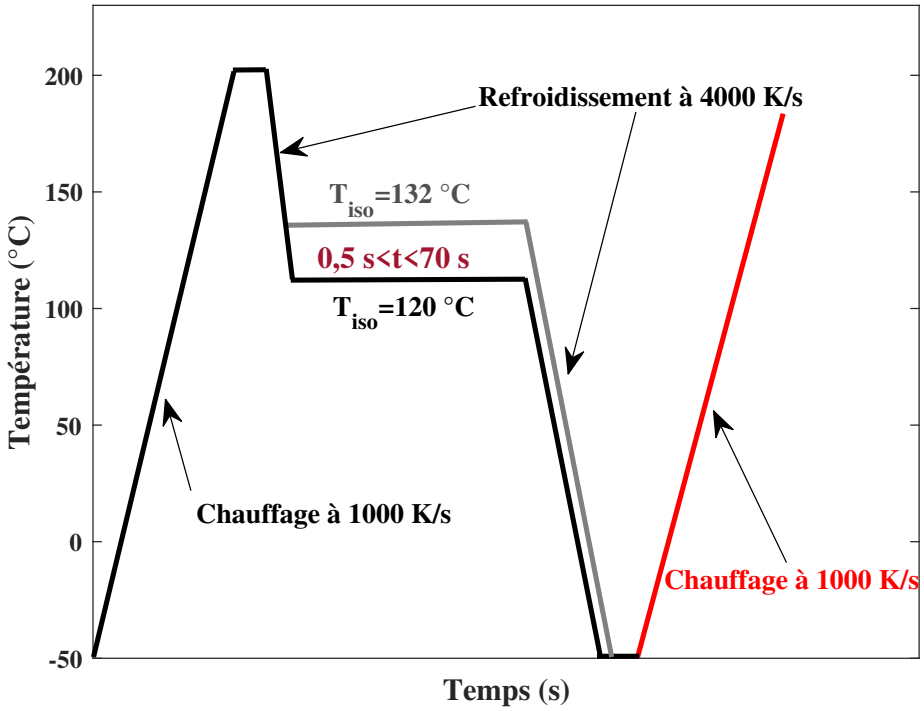


FIGURE V.25 – Cycles de température appliqués pour la méthode discrète

Les flux de chaleur mesurés suite à la cristallisation à une température de 120°C pour des durées comprises entre 0,5 et 70 *s* sont présentés sur la Figure V.26. On observe que plus la durée de cristallisation augmente, plus l'enthalpie de fusion est importante. De plus, pour certains temps de cristallisation deux pics de fusion sont enregistrés. Ce double pic peut être lié à la formation de deux populations de cristaux qui subissent la fusion à des niveaux de température différents. En effet, les cristaux les moins stables tendent à fondre à des températures inférieures aux températures de fusion des cristaux stables. Une observation similaire a été rapportée par Zhang *et al.* [255] lors de la fusion d'échantillons d'impact polypropylène copolymère ayant différentes proportion d'éthylène. Le double pic de fusion a été alors interprété par la présence de cristaux de polypropylène possédant des degrés de perfection non uniformes. Dans notre cas, le premier pic décroît avec l'augmentation du temps de cristallisation isotherme jusqu'à l'obtention d'un seul pic de fusion. Il en résulte que la progression de la croissance des cristaux, au cours du temps, permet d'homogénéiser les populations de cristaux et d'aboutir à un seul pic de fusion durant la phase de chauffe.

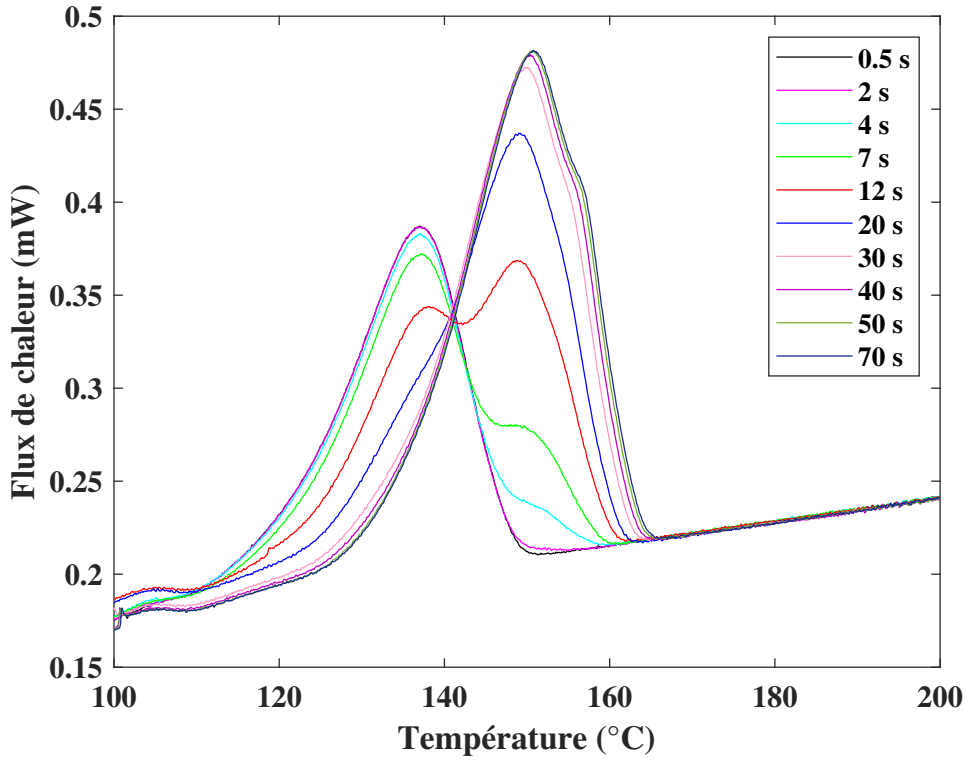


FIGURE V.26 – Chauffage à 1000 K/s pour différents temps de cristallisation à 120°C

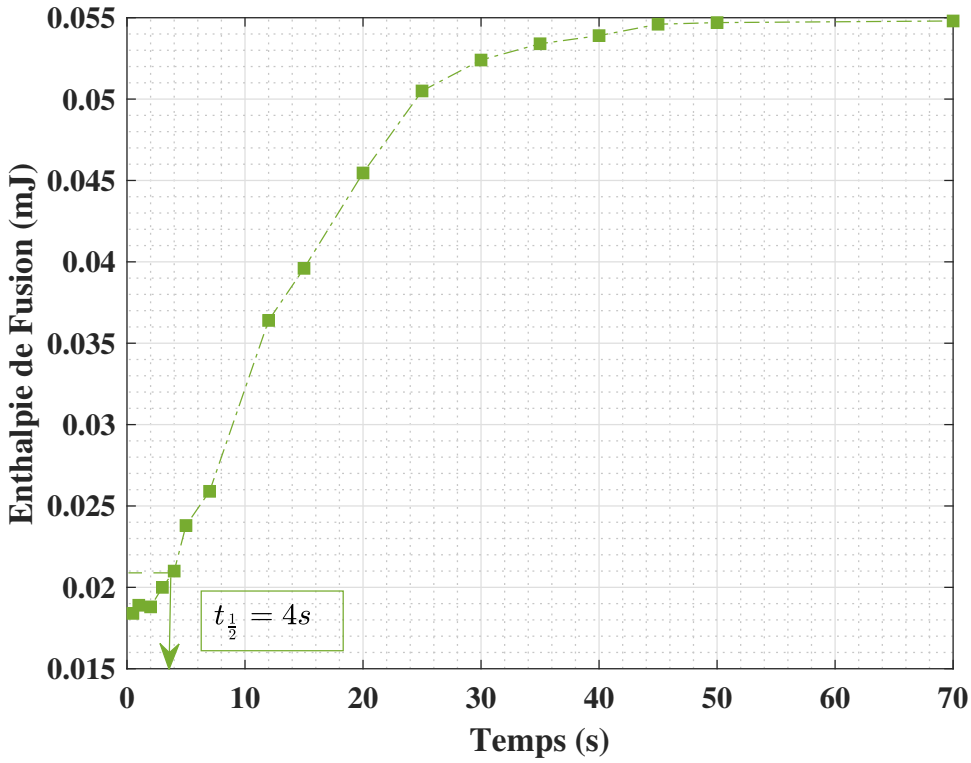


FIGURE V.27 – Évolution de l'enthalpie de fusion pour différents temps de cristallisation à 120°C

L'évolution de l'enthalpie de fusion pour différentes durées de cristallisation à 120°C est représentée sur la Figure V.27. Dans le cas de la méthode discrète, le moment de la fin de la cristallisation primaire doit être connu afin d'appliquer dans la suite la théorie d'Avrami. Cet instant correspond au point d'inflexion avant que le degré d'avancement évolue linéairement avec le logarithme du temps [43] [266]. Le temps de demi-cristallisation est alors estimé entre l'instant initial et ce point d'inflexion. Le coefficient d'Avrami est alors calculé à partir du temps de demi-cristallisation en appliquant l'équation suivante :

$$K_{Av} = \frac{\ln(2)}{t^n_{\frac{1}{2}}} \tag{V.6}$$

On impose un exposant d'Avrami égal à 3 conformément aux résultats obtenus en méthode directe par DSC Classique. Pour rappel, cet exposant correspond à une nucléation instantanée et une croissance sphérolitique.

V.5.3 Paramètres d'Avrami, de Nakamura et temps de demi-cristallisation

Les paramètres d'Avrami calculés par calorimétrie différentielle classique et flash permettent de décrire la cinétique de cristallisation sur une gamme de température comprise entre 70°C et 145°C. Les paramètres d'Avrami et de Nakamura sont présentés sur les Figures V.28 et V.29 respectivement. L'exposant d'Avrami déterminé à des températures comprises entre 110°C et 120°C sont sous-estimés (partie grisée sur la Figure V.28). Cette imprécision peut être due au fait que le signal calorimétrique commence à s'affaiblir avant d'atteindre la marge où le flux n'est plus détectable et à partir de quoi on opte pour la méthode discrète. Notons qu'il existe une bonne cohérence entre les coefficients déterminés par différentes méthodes et techniques de mesures. Ce modèle cinétique est postérieurement employé pour simuler numériquement le comportement thermique du polymère durant son refroidissement à différentes vitesses. Des études antérieures sur le polypropylène ont trouvé des courbes de cinétiques ayant une allure bimodale sur des marges de température comprise entre 0 et 145°C [6] [20]. Cependant, dans notre cas, la cristallisation du polymère à des températures inférieures à 70°C n'est pas réalisable au niveau expérimental. Finalement, le temps de demi-cristallisation pour une cristallinité relative $\alpha = 0,5$ est représenté sur la Figure V.30 pour la gamme de température exploitée.

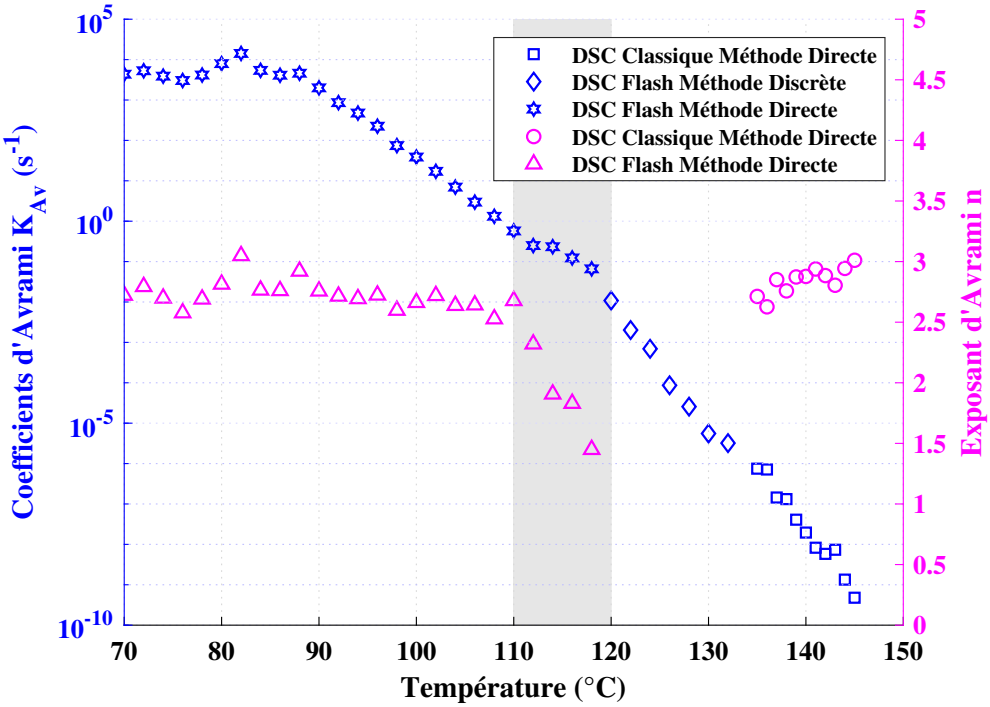


FIGURE V.28 – Paramètres d'Avrami du polypropylène copolymère

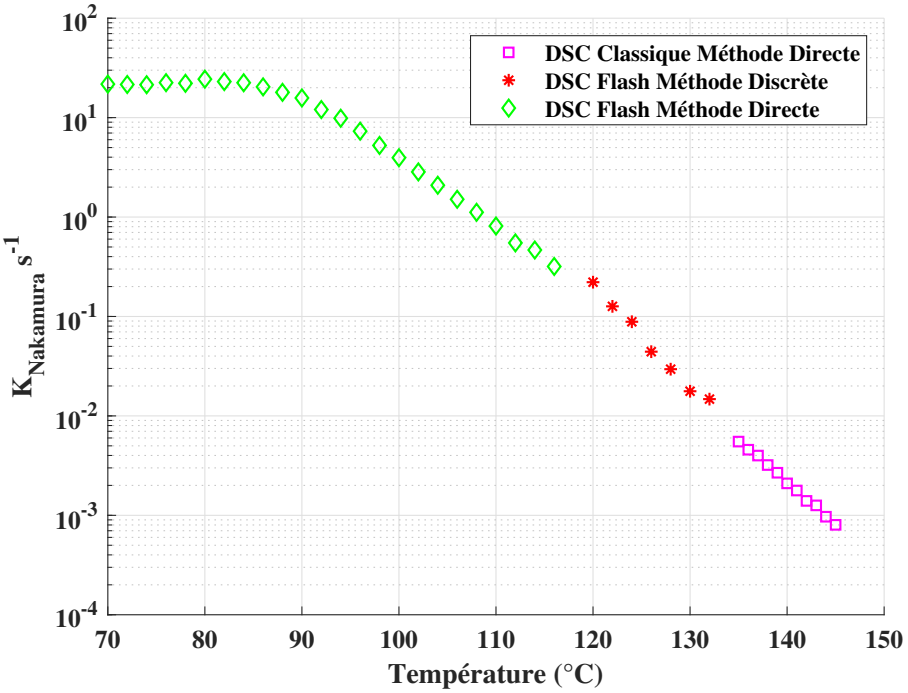


FIGURE V.29 – Coefficients de Nakamura du polypropylène copolymère

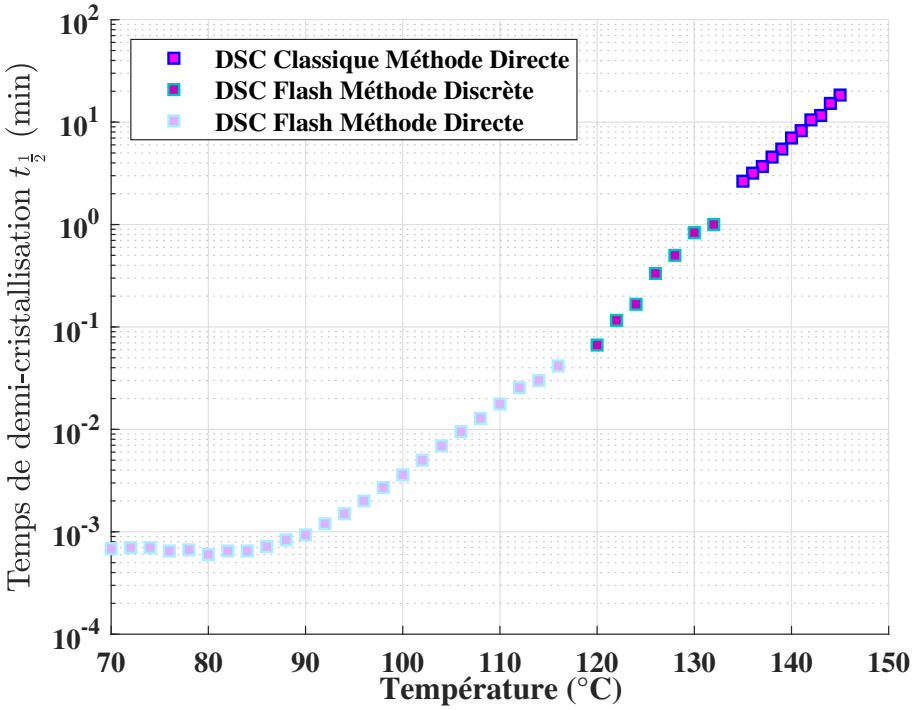


FIGURE V.30 – Temps de demi-cristallisation du polypropylène copolymère

V.6 Application de la méthode inverse élaborée sur le copolymère

Des mesures de température dans le copolymère sont réalisées, durant sa cristallisation anisotherme, à partir du moule instrumenté. Les cycles de température consécutifs consistent à fondre le polymère à une température de 190°C pendant 10 minutes pour effacer son histoire thermique et ensuite le refroidir en faisant circuler de l'eau ou de l'air dans la partie mobile du moule et les plateaux de la presse. Les modes de refroidissement appliqués sont regroupés dans le Tableau V.3.

Les enregistrements de température des trois thermocouples sont implémentées dans la méthode inverse ainsi que la masse volumique $\rho(T, \alpha)$, la chaleur spécifique $c_p(T, \alpha)$ et la cinétique de cristallisation $K_{Nak}(T)$ préalablement caractérisées. On cherche alors à identifier la conductivité thermique des trois phases successives : amorphe, cristallisation et semi-cristalline.

V.6.1 Identification de la conductivité thermique du PP SABIC amorphe

Les calculs d'estimation effectués à partir de toutes les mesures de température, à l'exception de la mesure 2, ont permis d'aboutir à des conductivités thermiques de la phase amorphe en bon accord avec les mesures obtenues par la méthode flash (Figure V.31). Les conductivités thermiques identifiées par la mesure 2 sont légèrement surestimées de 20% par rapport aux valeurs obtenues par la méthode flash et les autres identifications.

TABLEAU V.3 – Modes de refroidissement appliqués sur le polypropylène copolymère

Mesure	Circuit de refroidissement dans la plaque supérieure de la presse	Circuit de refroidissement dans la plaque inférieure de la presse	Circuit de refroidissement dans le moule	Vitesse de refroidissement moyenne au centre ($°C/min$)
1	Eau	Eau	Eau	25
2	Eau	Eau	Air	11,7
3	Eau	Eau	Aucun circuit de refroidissement	12
4	Eau	Eau	Eau	17,1
5	Air	Air	Eau	6,7
6	Air	Eau	Air	11,8
7	Air	Eau	Eau	15
8	Eau	Air	Air	2,2

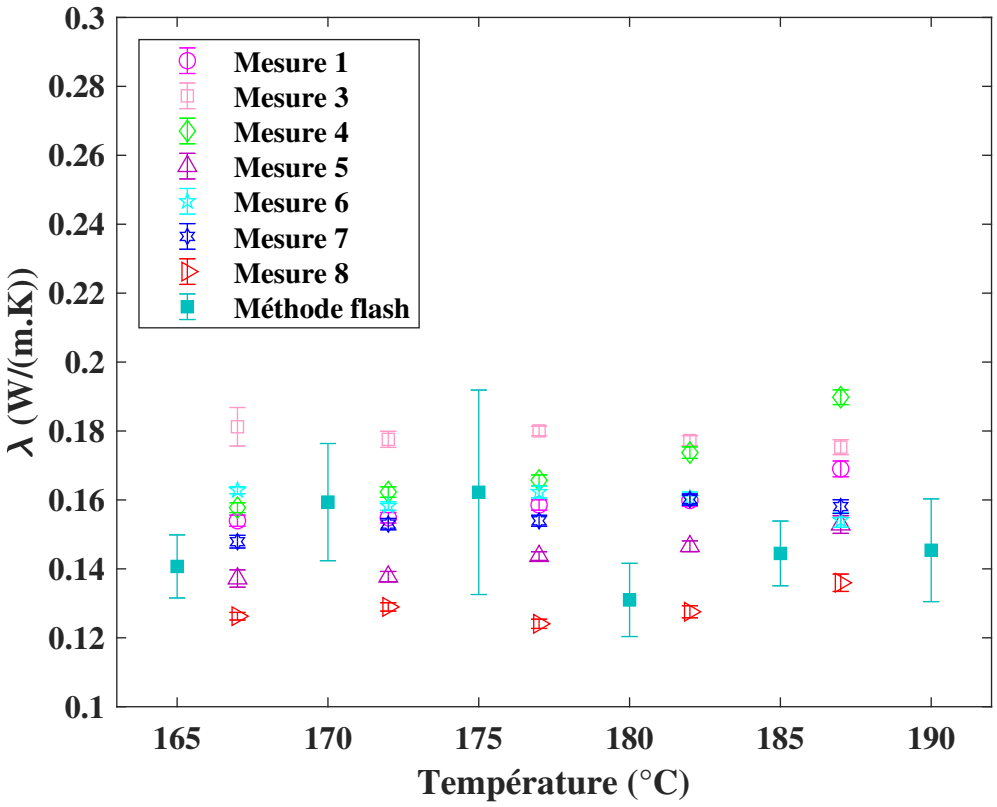


FIGURE V.31 – Comparaison des valeurs de conductivité identifiées par la méthode inverse avec les valeurs obtenues par la méthode flash, à l'état amorphe

Une étude de sensibilité est également réalisée pour chaque cas d'identification afin d'évaluer la sensibilité de la température par rapport aux paramètres inconnus et les niveaux d'erreur associés à leur identification. Les écarts-types des conductivités thermiques estimées sont

alors calculées à partir de la matrice de variance-covariance (Équation II.16) et correspondent aux barres d'erreur présentées sur la Figure V.31. Ces écarts-types sont négligeables d'où la précision de la stratégie d'identification.

V.6.2 Identification de la conductivité thermique du PP SABIC solide

L'identification de la conductivité thermique du copolymère à l'état solide est réalisée à partir des mesures 1, 4 et 7. Les résultats de l'identification, représentés sur la Figure V.32, sont proches des mesures obtenues par la plaque chaude gardée. Les conductivités des différentes mesures ne sont pas strictement identiques étant donné que chaque vitesse de refroidissement génère une structure semi-cristalline différente. Les conductivités thermiques effectives ne sont alors pas semblables et diffèrent en fonction de l'histoire thermique engendrée par chaque mode de refroidissement. Cette constatation a également été mise en évidence lors de l'identification des conductivités thermiques du polypropylène isotactique semi-cristallin (Section IV.5.2).

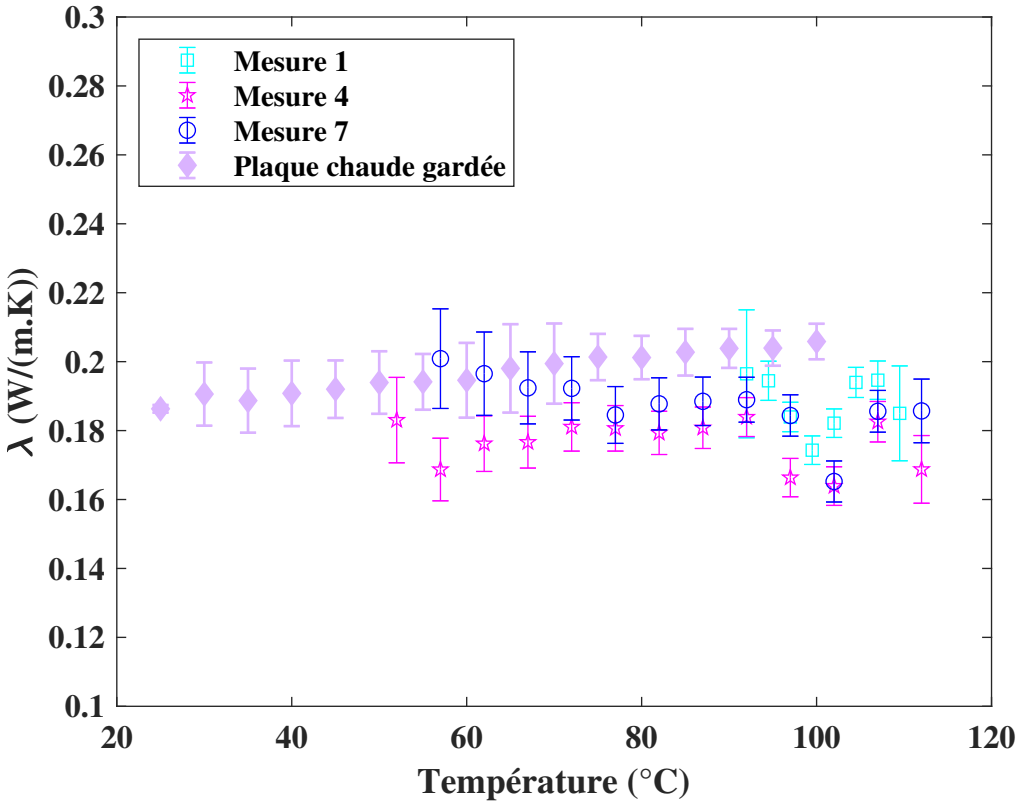


FIGURE V.32 – Comparaison des valeurs de conductivité identifiées par la méthode inverse avec les valeurs obtenues par la plaque chaude gardée, à l'état solide

Conformément aux résultats numériques du troisième chapitre, les gradients de température entre les bords du polymère et son coeur (pour les mesures 1, 4 et 7) sont les plus convenables pour la résolution du problème inverse (Section III.9.2). Concernant le reste des mesures (Tableau V.3), les écarts de température de la phase solide sont très élevés ce qui amplifient

les corrélations entre les conductivités thermiques inconnues. Les gradients de température des mesures 2 et 4 sont présentés sur la Figure V.33. Il est alors remarqué comment les gradients de température de même signe de la mesure 2 complexifient l'estimation des valeurs de conductivité. Il en est de même pour les mesures 3, 5, 6 et 8. En outre, les gradients de la mesure 4 sont de signes opposés ce qui signifient que la température au centre refroidit le moins rapidement et que les écarts de température sont modérés. Il est pareil pour les mesures 1 et 7 qui assurent une bonne identification.

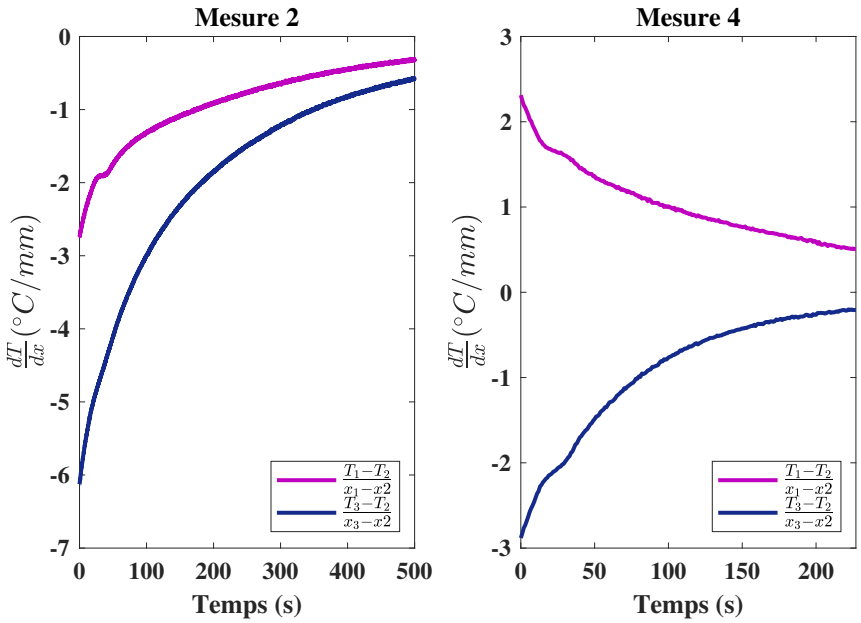


FIGURE V.33 – Gradients de température entre la peau et le centre de la matière des mesures 2 et 4

V.6.3 Identification de la conductivité thermique du PP SABIC en cours de cristallisation

Les évolutions des températures du copolymère enregistrées, en cours de sa cristallisation anisotherme, sont employées pour identifier la conductivité thermique durant le changement de phase. Étant donné qu'il s'agit d'un copolymère, la problématique envisagée est la possibilité de réaliser une identification adéquate. En effet, la sensibilité de la température aux conductivités dépendantes de la température et de la cristallinité relative est mise en question. Dans ce contexte, le problème inverse est résolu à partir des enregistrements de la température à différentes vitesses de refroidissement. On constate donc qu'elles sont les conditions expérimentales les plus appropriées pour l'identification et on évalue la validité des résultats qui en découlent.

Parmi les 8 mesures expérimentales réalisées (Tableau V.3), 6 mesures possèdent un signal de cristallisation perceptible alors que les deux autres mesures ne permettent pas de détecter la cristallisation. Trois mesures ont permis d'identifier la conductivité thermique en cours de cristallisation. Ces mesures de température correspondent aux modes de refroidissement 2, 3 et 6 ayant des vitesses moyennes de refroidissement autour de 12 $°C/min$. Les autres mesures dont les vitesses de refroidissement sont plus faibles ou plus élevées n'ont pas aboutit à de

bons résultats. La constatation numérique faite dans le troisième chapitre est de nouveau validée (Sections III.5.2 et III.7). Les profils de température reconstruits à partir des conductivités thermiques identifiées sont représentés sur la Figure V.34. Les profils de température ainsi obtenus sont comparés avec les variations de température calculées à partir de la loi de mélange. Les conductivités thermiques identifiées, sans imposer un profil évolutionnaire, permettent de prédire la réponse thermique du polymère avec plus de précision que la loi de mélange. En effet, les résidus des températures correspondantes aux conductivités issues de la méthode inverse sont presque négligeables par rapport aux résidus de la loi de mélange. Cette constatation appuie encore une fois le fait que la loi de mélange n'est pas appropriée pour décrire l'évolution de la conductivité thermique en fonction du degré de transformation.

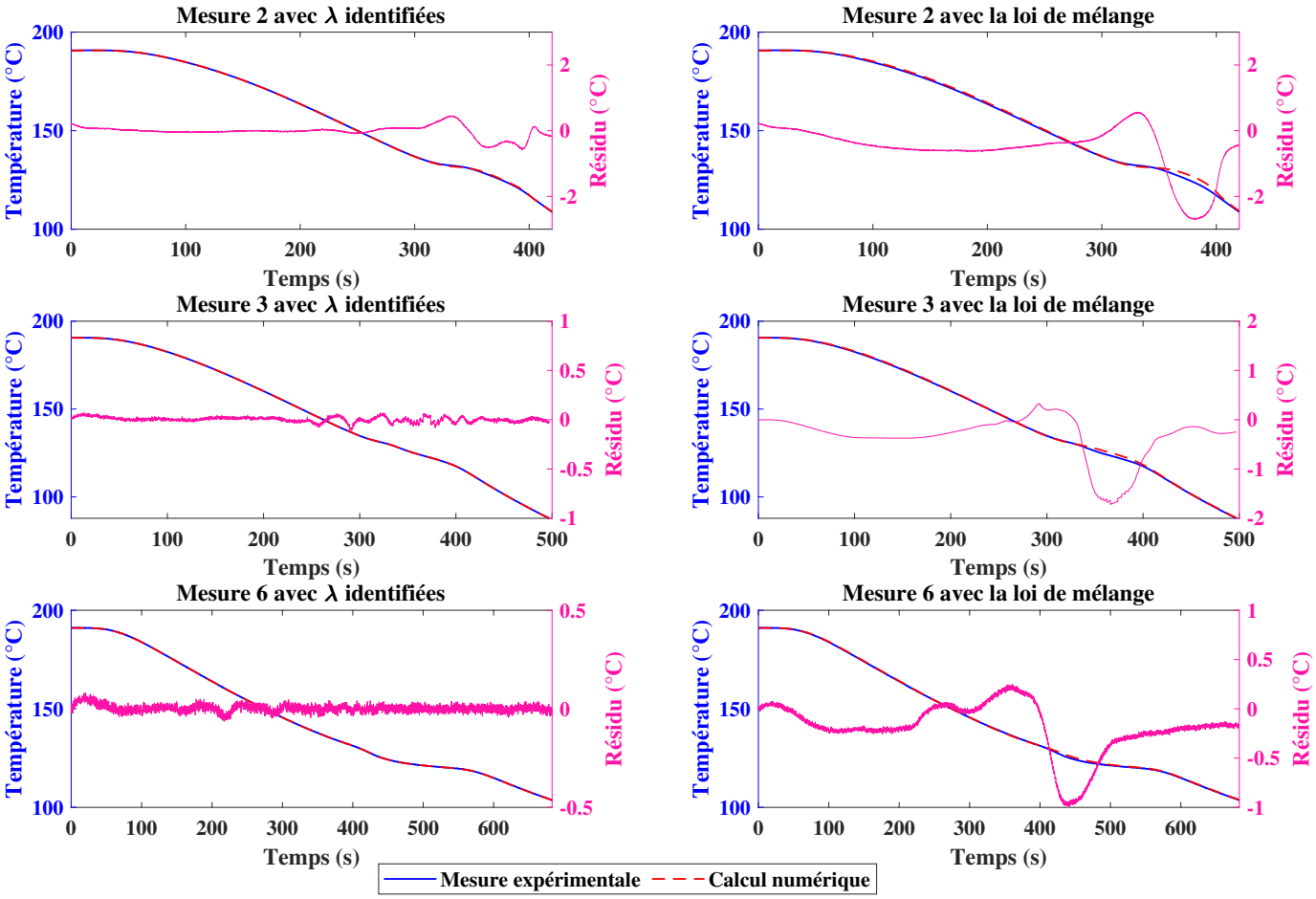


FIGURE V.34 – Reconstruction du profil de température au centre à partir des conductivités identifiées et de la loi de mélange

La sensibilité de la température, au centre du polymère, par rapport aux conductivités thermiques inconnues est calculée pour chacune des mesures dans le but de déterminer les paramètres identifiables. Les niveaux de température et de cristallinité relative correspondantes aux conductivités ayant le plus d'impact sur l'évolution de la température, en cours de cristallisation, sont représentées sur la Figure V.35.

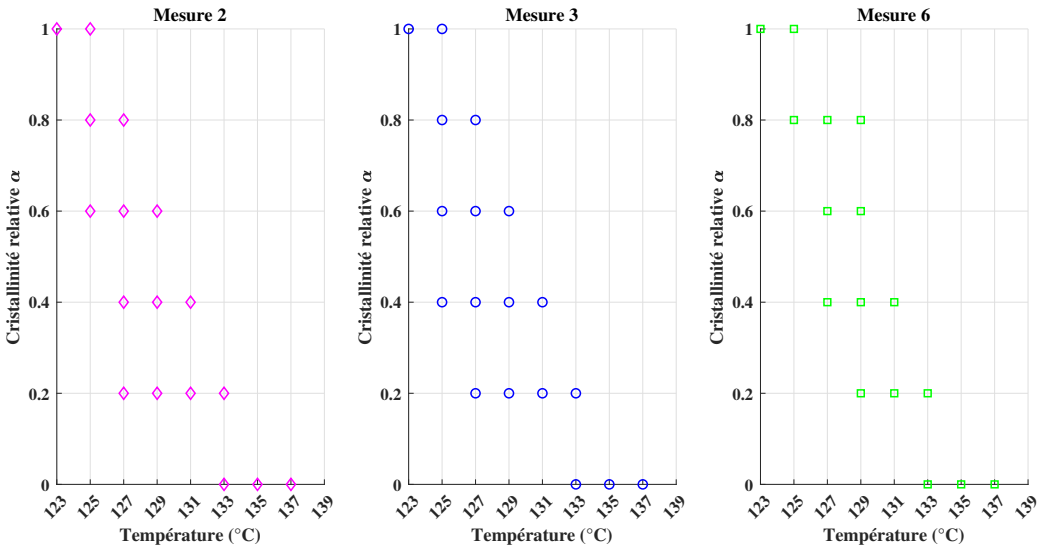


FIGURE V.35 – Niveaux de température et de cristallinité relative associées aux conductivités thermiques identifiables par les mesures 2, 3 et 6

La majorité des combinaisons de température et de cristallinité relative sont similaires pour les trois modes de refroidissement. Nous en concluons que les plages d'identification de ces trois mesures sont analogues. Les valeurs des conductivités estimées ainsi que les barres d'erreur associées à leur identification sont regroupées sur la Figure V.36.

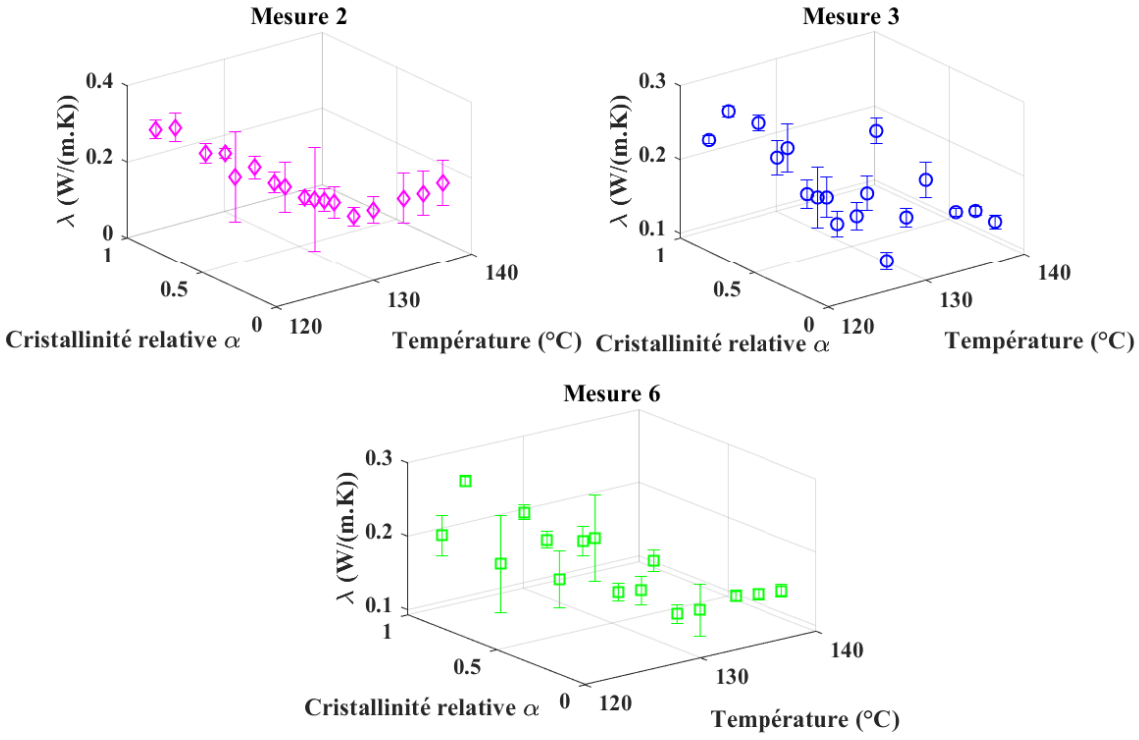


FIGURE V.36 – Conductivités thermiques identifiées en cours de cristallisation par les trois modes de refroidissement

La conductivité thermique effective de ces trois mesures est calculée en fonction de la cristallinité relative (Figure V.37). Une erreur relative de 10% est prise en compte selon les potentiels sources d'erreur et incertitudes (Section III.8.3.3). Les évolutions de la conductivité des trois cas de refroidissement sont similaires. Pour les trois mesures, la conductivité thermique chute au début de la cristallisation et ensuite augmente progressivement au delà d'un degré de transformation de 0,2.

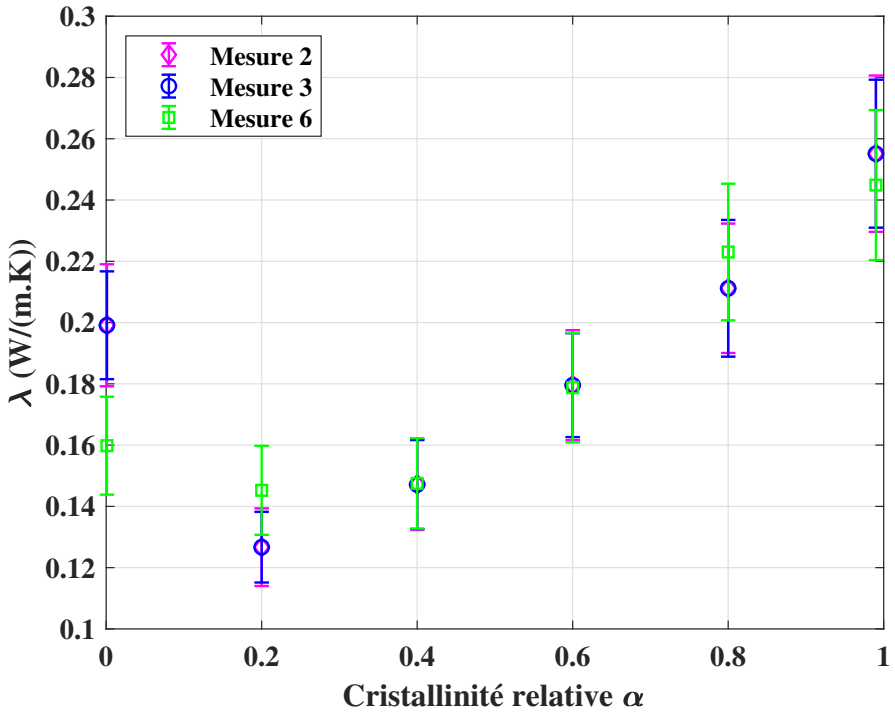


FIGURE V.37 – Évolution de la conductivité thermique effective en fonction de la cristallinité relative pour les trois modes de refroidissement

Afin d'interpréter cette évolution de la conductivité thermique effective, une observation microscopique de la cristallisation anisotherme de ce copolymère est effectuée sous lumière polarisée. Le cycle de température appliqué consiste à fondre le polymère à une température de 200°C puis à le refroidir à une vitesse constante de 5 $°C/min$. Au début de la cristallisation, deux différents types de morphologies sont perçus : des sphérolites, similaires à ceux formés au cours de la cristallisation du polypropylène homopolymère (Figure IV.27), et des cristaux ayant une forme allongée (Figure V.38). D'après Binsbergen et Lange [267], les cristaux allongés sont biréfringent alors que les sphérolites possèdent une faible biréfringence. La biréfringence n'est autre que la propriété physique d'un matériau dans lequel la lumière se propage d'une façon anisotrope. L'indice de réfraction n'est pas alors unique et dépend de la direction de polarisation de l'onde lumineuse. Dans le cas des cristaux ayant une géométrie allongée, la biréfringence est définie par la différence entre les indices de réfringence dans les directions longitudinales et transversales [268]. Au fur et à mesure de la cristallisation, cette biréfringence devient négative. D'après Monasse *et al.* [268], la modification de la biréfringence est liée à la transition du régime de croissance III au régime de croissance II. Effectivement, le changement de l'organisation des lamelles cristallines est capable de modifier

la biréfringence : les réseaux quadratiques de lamelles entrecroisées à de basses températures du régime III et des lamelles rayonnantes (de manière préférentielle) à des températures élevées du régime II. Pour plus d'information sur la théorie de ces régimes de croissance, on peut se référer à la Section I.3.3.2. Cette évolution de la morphologie des cristaux est également observée durant la cristallisation d'un polypropylène isotactique [269]. Cette transition a lieu à une température de 130°C pour un polypropylène copolymère alors que ce même phénomène se produit à une température de 138°C pour un polypropylène isotactique [268] [269]. Le décalage de la température de transition du copolymère est dû au rejet des molécules d'éthylène à la surface des lamelles cristallines du polypropylène. Il est rappelé que le changement de l'indice de réfringence perturbe la propagation des ondes dans la matière [53] [56]. Il est alors possible que le changement du régime de croissance des cristaux et de leur biréfringence induit l'augmentation de la conduction du flux thermique au niveau du polymère semi-cristallin.

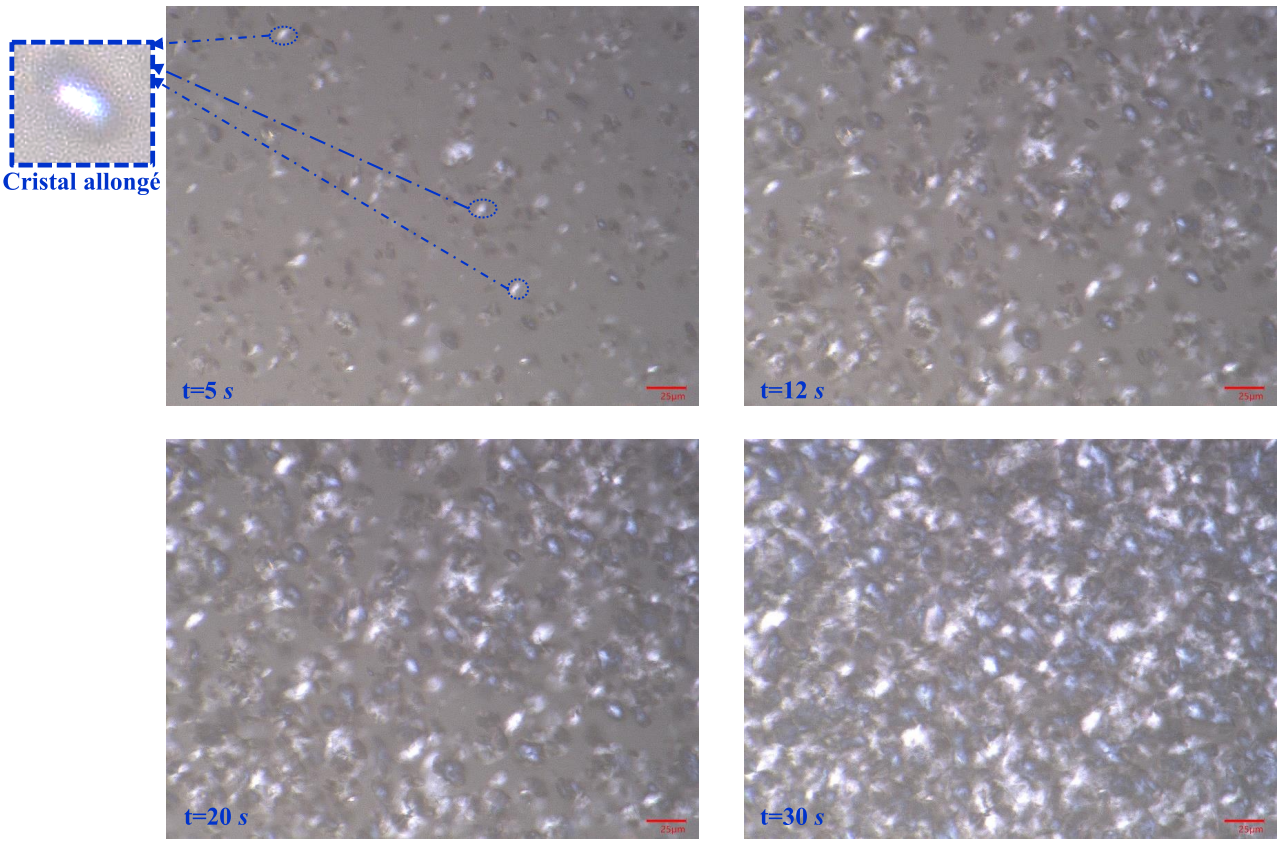


FIGURE V.38 – Image de la croissance des cristaux du polypropylène copolymère, pour une vitesse de refroidissement de 5 $°C/min$, à l'aide d'un microscope à lumière polarisée

L'évolution de la cristallinité relative, au centre du polymère, en fonction de la température est alors calculée pour les trois cas de refroidissement. A partir des conductivités thermiques identifiées, on remarque alors sur la Figure V.39 que les évolutions de la cristallinité relative en fonction de la température, calculées par le modèle numérique, sont presque similaires. C'est pour cela que les variations de la conductivité thermique effective sont similaires pour les trois cas (Figure V.37). De plus, il est constaté que la cristallinité relative α atteint une valeur de 0,2 pour une température autour de 130°C. Il est alors très probable que la

fluctuation de l'évolution de la conductivité thermique au delà de $\alpha = 0,2$ soit induit par le changement de la biréfringence et du régime de croissance des cristaux. Malgré le fait que ce phénomène peut avoir lieu aussi au niveau du polypropylène isotactique, il n'a pas été pris en compte lors de l'interprétation des variations de la conductivité thermique effective (Section IV.5.3.2). En réalité, la cristallisation démarre à des températures inférieurs à 128°C (Figure IV.23) selon les vitesses de refroidissement de la matière. La biréfringence des cristaux du PP isotactique est négative pour une température de cristallisation inférieure à 138°C [267]. De ce fait, l'hypothèse de changement du régime de croissance des cristaux n'est pas très valable pour ce cas.

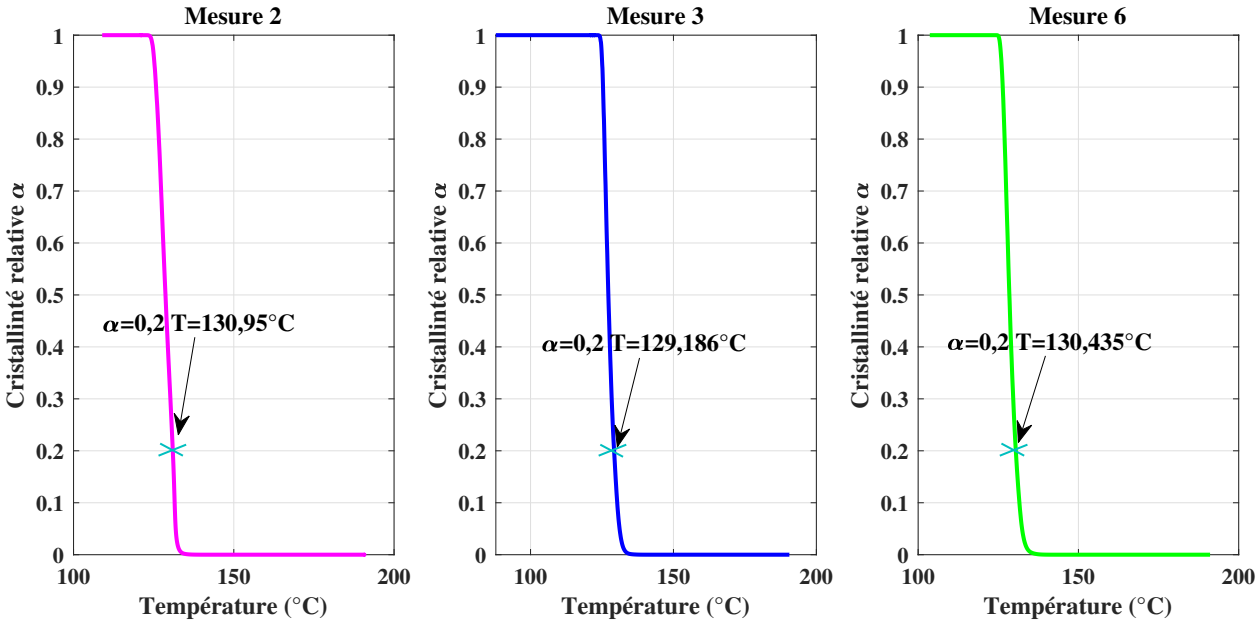


FIGURE V.39 – Évolution de la cristallinité relative obtenues pour les modes de refroidissement 2, 3 et 6 en fonction de la température

V.6.4 Identifications échouées de la conductivité thermique en cours de la cristallisation du copolymère polypropylène

La méthode inverse établie a été appliquée pour 8 modes de refroidissement différents. Néanmoins, trois mesures ont permis l'identification de la conductivité thermique sur une plage de cristallisation presque similaire. On présente dans cette section l'incompatibilité des autres mesures avec la technique d'identification développée.

En premier lieu, les mesures 5 et 8, ayant des vitesses de refroidissement très faibles, n'affichent aucun signal de cristallisation. Le plateau de température induit par le flux exothermique de cristallisation n'apparaît pas dans ces mesures. Afin de vérifier que le signal de cristallisation n'est pas détectable, la dérivée de la température par rapport au temps est calculée pour les mesures 2 et 5 (Figure V.40). Un fort ralentissement de la vitesse de refroidissement, marquant la cristallisation du polymère, est observée pour la mesure 2 et non pas la mesure 5. En conséquences, ces mesures ne sont pas adéquates pour l'objectif principal de cette étude. Une vitesse de refroidissement lente ne permet pas d'obtenir des enregistrements exploitables par notre méthode d'identification.

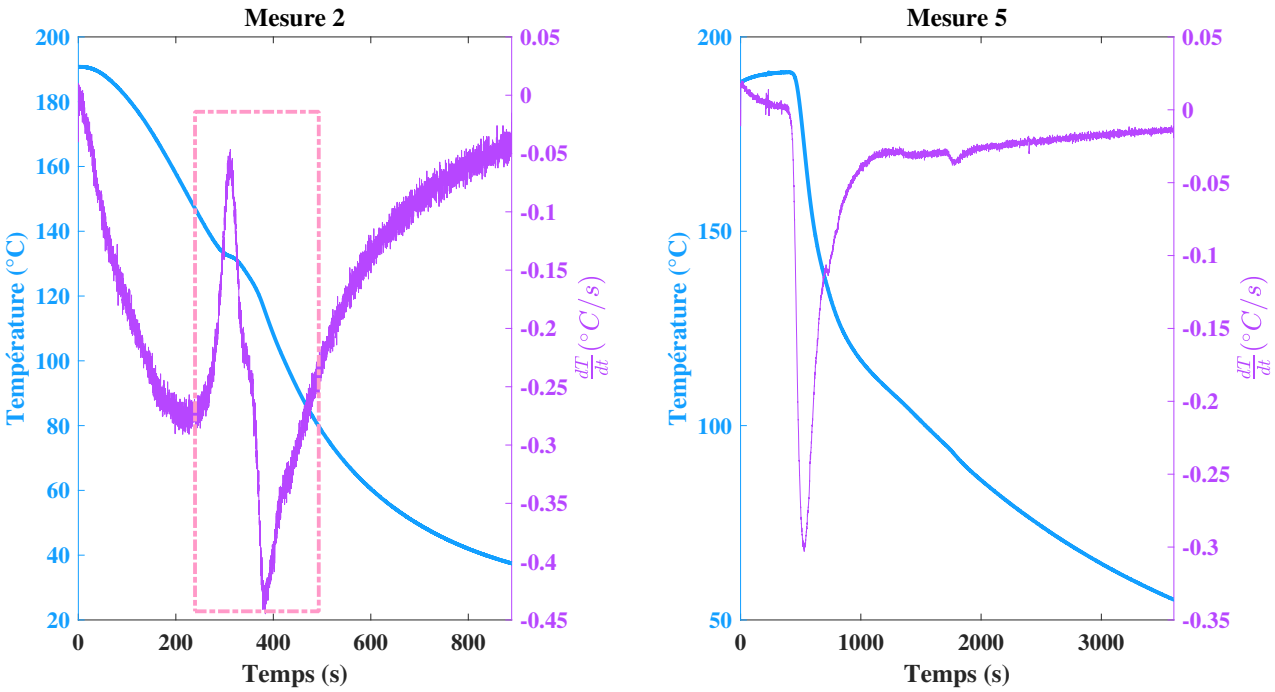


FIGURE V.40 – Dérivée par rapport au temps de la température au centre du polymère pour les mesures 2 et 5

En revanche, les trois mesures restantes (1, 4 et 7) permettent d'acquérir un signal de cristallisation détectable. La vitesse de refroidissement relativement rapide accentue le plateau de cristallisation observé (Figure V.41). Pourtant, la résolution du problème inverse à partir de ces enregistrements de température n'a pas abouti à des valeurs de conductivité raisonnables. En effet, ces valeurs divergent vers les bornes supérieure et inférieure de l'algorithme d'optimisation (0,3 $W/(m.K)$ et 0,1 $W/(m.K)$). Comme démontré dans le chapitre 3, ces vitesses de refroidissement n'assurent pas une identification de la conductivité thermique (Sections III.5.2 et III.7). En effet, la conductivité thermique a été identifiée, en cours de cristallisation du polypropylène homopolymère et du polypropylène copolymère, grâce à des modes de refroidissement très similaires (Section IV.5.3). Il est alors conclut qu'une vitesse de refroidissement entre 11 $°C/min$ et 13 $°C/min$ est adéquate pour la résolution d'un tel problème inverse.

Contrairement aux identifications faites sur le polypropylène isotactique (Section IV.5.3.5), aucune des mesures faites sur le polypropylène copolymère n'a permis d'identifier simultanément les conductivités thermiques des trois phases (liquide, en cours de cristallisation et solide). Effectivement, la conductivité thermique est identifiable en cours de cristallisation par les mesures 2, 3 et 6 alors qu'elle n'a pas été estimée en phase solide et vice versa pour les mesures 1, 4 et 7. Ainsi, la vitesse de refroidissement et les gradients de température ne sont pas toujours adaptés à l'application visée.

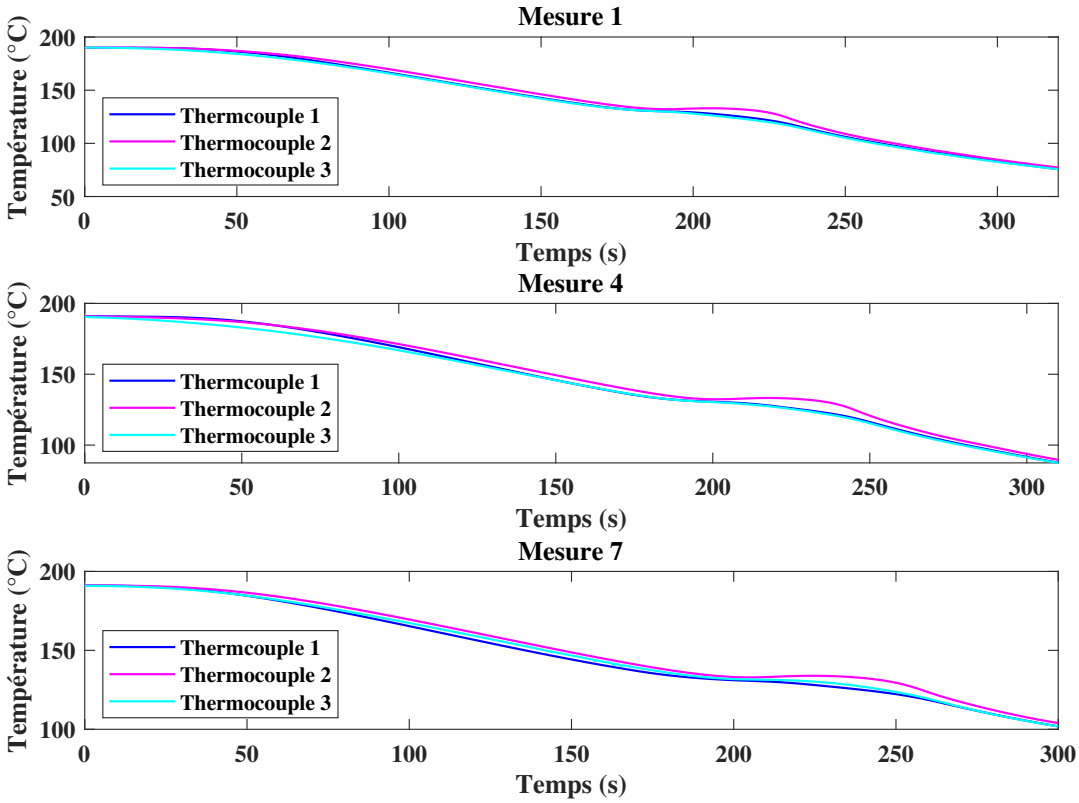


FIGURE V.41 – Profils de température enregistrés dans la matière pour les mesures 1,4 et 7

V.7 Conclusion du cinquième chapitre

Ce chapitre se focalise sur l'application de la méthode d'identification de la conductivité thermique en fonction de la température et la cristallinité relative, à un polypropylène copolymère en cours de cristallisation. En premier lieu, une campagne expérimentale a été réalisée pour caractériser ses propriétés thermophysiques ainsi que sa cinétique de cristallisation. Une première identification de la conductivité thermique est effectuée pour les phases liquide et solide. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs retrouvées à partir de la plaque chaude gardée et la méthode flash pour chacun des états semi-cristallin et amorphe, respectivement. En total, huit mesures ont été faites pour enregistrer l'évolution de la température du polymère durant son refroidissement de l'état fondu jusqu'à la température ambiante. La résolution du problème inverse, en cours de cristallisation, a abouti à de bons résultats à partir des profils de température de trois modes de refroidissement différents. Les vitesses de refroidissement rapides, permettant d'observer avec clarté le plateau de cristallisation, ne sont pas convenables à l'identification de la conductivité de ce copolymère. Encore une fois, les valeurs de conductivité estimées par la méthode d'identification établie reconstruisent le profil de température enregistré avec plus de précision que la loi de mélange. L'évolution de la conductivité thermique effective, en fonction de la cristallinité relative, a alors été calculée. On retrouve que la variation de la conductivité est similaire pour les trois mesures. En effet, le domaine de cristallisation est analogue pour ces trois mesures. Il est observé que la valeur

de la conductivité diminue au début de la cristallisation pour ensuite augmenter progressivement. Cette allure a été interprétée par la modification de la biréfringence des cristaux et de leur régime de croissance. Il est alors probable que chacun des régimes de croissance génère une évolution différente de la conductivité thermique.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse réalisée au sein du Laboratoire de Thermique et Énergie de Nantes a eu pour objectif principal de développer une méthode inverse dédiée à l'identification de la conductivité thermique durant la cristallisation de la matière. Ce travail de recherche traite les aspects numériques et expérimentaux de l'identification de la conductivité thermique en fonction de deux champs couplés qui sont la température et le degré de transformation. A notre connaissance cette technique d'estimation est la première à prendre en considération le changement de phase de la matière sans imposer un profil d'évolution prédéfini à la conductivité thermique. La méthode d'identification développée est appliquée sur un polypropylène pur puis sur un polypropylène copolymère dont le pourcentage massique en polyéthylène est de 9,5%. L'intérêt de réaliser l'identification sur un copolymère est de tester la validité de la méthode en présence d'une entité différente incorporée dans la matrice thermoplastique.

Un objectif important de cette thèse est de comprendre l'évolution complexe de la conductivité thermique durant la nucléation des germes et leur croissance progressive. Un profil de variation de la conductivité a été ainsi trouvé à partir de la méthode inverse développée et a été comparé par la suite avec la loi de mélange classique. La fiabilité de cette dernière est alors évaluée en observant la précision de la réponse thermique du polymère reconstruite en cours de cristallisation. En effet, l'estimation exacte du comportement thermique du polymère durant son changement de phase est un élément clé qui permet de contrôler la qualité des produits industriels.

Une étude bibliographique détaillée des thématiques traitées dans cette thèse est rapportée dans le chapitre I. Une première partie est consacrée aux classes de polymères thermoplastiques et leurs principales caractéristiques. La cristallisation de polymères thermoplastiques est ensuite introduites ainsi que les modèles théoriques décrivant la cinétique de cristallisation. La conduction du flux de chaleur aux niveaux des polymères est expliquée à partir de la propagation des phonons dans la matière. En effet, la conductivité thermique est dépendante du libre parcours moyen des phonons qui, dans certains cas, est limité par leur diffusion. Plusieurs phénomènes peuvent induire la dispersion des phonons qui réduit la conduction du flux thermique. On cite parmi ces phénomènes la présence de porosités et de défauts dans la matière, le changement de l'indice de réfringence aux limites de chaque région, l'enchevêtrement des chaînes moléculaires, la présence de chaînes ramifiées... Il est signalé que la dépendance de la conductivité thermiques à ces facteurs est largement étudiée à basses températures. La caractérisation de la conductivité thermique à température ambiante et supérieure est réalisée à partir des outils de mesures usuels. Des profils d'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température pour différents types de polymères amorphes et semi-cristallins sont alors obtenus. Ces caractérisations restent cependant res-

treintes à un état fixe de la matière et ne sont pas appliquées durant le passage d'une phase à l'autre. On ne trouve pas dans la littérature de techniques de caractérisation qui estiment l'évolution de la conductivité thermique des polymères thermoplastiques en fonction de la température et de la cristallinité relative. Par conséquent, la loi de mélange classique est utilisée pour prendre en compte le changement de phase de la matière. Étant donné que la conductivité thermique n'est pas une propriété extensive, l'application de la loi de mélange n'est pas thermodynamiquement correcte. Cette loi est cependant utilisée dans de nombreuses études de recherche surtout au niveau des travaux visant à élaborer des méthodes inverses. Le problème d'identification est alors limité à l'identification de la conductivité thermique des phases amorphe et semi-cristalline. Par contre, il est souligné que lors de la cristallisation de polymères thermoplastiques, la conduction de la chaleur peut être influencée par plusieurs phénomènes simultanés ayant des effets parfois contradictoires. Notre étude bibliographique a mis en évidence l'importance de ce travail de thèse qui a pour but d'identifier la conductivité thermique durant la cristallisation de la matière sans limitation de forme.

Le chapitre II présente le banc expérimental développé pour relever des mesures de température dans la matière durant sa cristallisation. Le banc est composé d'un moule instrumenté monté sur une presse pneumatique équipée d'un système de chauffage et de refroidissement. Le moule est formé d'une partie fixe qui contient la cavité moulante où la matière est placée et d'une partie mobile qui permet de mettre en pression la matière. Le système de chauffe permet de monter jusqu'à une température de 400°C et le refroidissement peut être réalisé par une circulation d'eau ou d'air. Notons qu'un refroidissement supplémentaire est assuré par circulation d'eau ou d'air dans le piston de la partie mobile. Le protocole expérimental consiste alors à fondre le polymère afin d'effacer son histoire thermique puis de le refroidir jusqu'à la température ambiante grâce aux circuits de refroidissement sélectionnés (plusieurs combinaisons sont possibles). Les enregistrements de température sont réalisés par trois micro thermocouples tendus à trois positions différentes dans l'épaisseur de la pièce moulée. On associe à ce banc expérimental un modèle numérique en différences finies apte à simuler l'évolution de la température et de la cristallinité relative à différentes positions dans le polymère thermoplastique. Nous avons vérifié que le problème thermique est bien unidirectionnel et les conditions initiales et aux limites sont implémentées selon les mesures expérimentales. La connaissance exacte de la cinétique de cristallisation et des propriétés thermophysiques est requise pour la résolution du calcul itératif. Une première évaluation de ce modèle est faite par comparaison avec un modèle analytique en conduction pure. En outre, les résultats du modèle numérique sont comparés avec ceux du logiciel d'éléments finis Comsol Multiphysics© pour le cas du refroidissement d'un polymère thermoplastique avec cristallisation. Le banc expérimental ainsi que le modèle numérique associé constituent les éléments principaux de la méthode inverse développée.

Une première évaluation numérique du problème d'identification est effectuée dans le chapitre III. On justifie, en premier lieu, la raison pour laquelle la résolution du problème inverse est limitée à l'identification de la conductivité thermique. En effet, il est remarqué que la conductivité thermique, la chaleur spécifique et la masse volumique sont fortement corrélées. La dépendance de la conductivité thermique aux champs de température et de cristallinité relative est prise en compte par l'implémentation des conductivités thermiques inconnues dans une matrice bidimensionnelle définies selon des niveaux déterminés de température et de cristallinité relative. Ainsi, la conductivité thermique correspondant à une combinaison

de température et de cristallinité relative est calculée par une double interpolation linéaire à partir des valeurs de la matrice de conductivité. L'analyse de sensibilité de la température par rapport aux conductivités thermiques inconnues montre qu'un nombre limité de conductivités sont identifiables dépendamment de la plage de température et de la vitesse de cristallisation. Il est également constaté que la vitesse de refroidissement a un impact prépondérant sur la faisabilité et la précision de l'identification. D'autre part, un algorithme d'optimisation hybride combinant l'algorithme génétique avec la méthode du point intérieur est sélectionné pour la résolution du problème inverse. Une première application numérique de la méthode inverse est réalisée à partir de signaux générés par le modèle numérique. Une condition aux limites de Dirichlet est imposée sur les surfaces inférieure et supérieure du polymère et le problème est résolu en minimisant l'écart de température au centre. Afin d'évaluer la robustesse de la méthode d'estimation les potentielles sources d'erreur sont prises en compte comme le bruit de mesure expérimental, l'intrusivité des thermocouples dans la matière et l'incertitude sur les paramètres supposés connus. Le profil théorique de la variation de la conductivité thermique en fonction de la température et de la cristallinité relative est reconstruit avec un écart relatif qui ne dépasse pas $\pm 10\%$. La méthode d'identification est partiellement validée par comparaison avec une méthode d'estimation de la dépendance thermique de la conductivité thermique, basée sur un algorithme déterministe. En effet, les conductivités thermiques des phases solide et liquide estimées par les deux méthodes sont en bon accord. Il est également remarqué que l'identification en phase solide n'est pas toujours réalisable dépendamment des gradients de température des deux côtés de la pièce moulée.

Le chapitre IV est dédié à l'application de la méthode inverse sur un polypropylène homopolymère, le polypropylène isotactique (iPP) MOPLEN HP556E. La cinétique de cristallisation de ce polymère ainsi que la variation de sa masse volumique ont été caractérisées par des travaux antérieurs menés au laboratoire LTEN. Des mesures de la chaleur spécifique et de la conductivité thermique des états amorphe et semi-cristallin sont alors réalisées. Les variations de température du polypropylène à différentes vitesses de refroidissement sont obtenues à partir du moule instrumenté. En total, 7 modes de refroidissement différents ont été appliqués afin de tester plusieurs vitesses de refroidissement. Les valeurs de la conductivité identifiées en phase amorphe, pour toutes les mesures, sont en accord avec les mesures issues de la méthode flash. En revanche, trois mesures seulement permettent l'identification de la conductivité thermique de la phase solide. La variation de la conductivité thermique, durant la cristallisation, est estimée à partir de trois mesures ayant des vitesses de refroidissement modérées (10 à 12 $°C/min$). En effet, pour des vitesses de refroidissement rapides, la température n'est pas assez sensible aux conductivités inconnues, d'où la difficulté de les identifier. En outre, une faible vitesse de refroidissement ne permet pas d'obtenir un signal de cristallisation détectable due à la lente vitesse de cristallisation. Le plateau de température n'est pas alors suffisamment marqué sur le profil de température mesuré durant toute la phase de refroidissement. Il est alors impossible d'estimer les valeurs des conductivités inconnues. Les variations de la conductivité thermique en fonction de la température et de la cristallinité relative n'ont pas un aspect linéaire et permettent de reconstruire l'évolution de la température durant la cristallisation avec plus d'exactitude que la loi de mélange. Cette observation souligne le fait que la loi de mélange n'est pas assez fiable pour décrire l'évolution de la conductivité thermique durant le changement de phase de la matière. Pour appuyer notre constatation, un milieu semi-cristallin dont les cristaux sont en train de croître uniformément, est simulé sur Comsol Multiphysics©. Un gradient de température est appliqué sur les deux surfaces du

milieu et la conductivité thermique effective est calculée à partir de la loi de Fourier. Il est remarqué que l'évolution de la conductivité thermique calculée en fonction de la cristallinité relative est similaire aux évolutions issues de notre méthode inverse. La résistance thermique de contact entre les cristaux et la phase amorphe, d'une part, et à l'interface des cristaux en contact, d'une autre part, est susceptible de modifier la conduction du flux thermique dans le milieu semi-cristallin. Il est conclu que la croissance de cristaux dans une matrice amorphe est accompagnée de phénomènes aptes de causer la diffusion des phonons et ainsi de réduire la conductivité thermique.

Le chapitre V concerne l'application de la méthode d'identification sur un copolymère synthétisé par la polymérisation d'éthylène et de propène. Une campagne expérimentale est réalisée afin de caractériser les propriétés thermophysiques et la cinétique de cristallisation du Sabic PP 48M10, constitué de 9,5% de PE. La conductivité thermique, la chaleur spécifique et le volume spécifique de ce polymère ont été mesurés à l'état amorphe et semi-cristallin à partir des outils de caractérisation usuels. D'autre part, la cinétique de cristallisation est caractérisée à partir de mesures calorimétriques réalisées en DSC classique et en DSC flash. L'intérêt de l'étude nanocalorimétrique est d'étendre la plage de température de cristallisation grâce à des vitesses de refroidissement élevées en raison de la faible taille de l'échantillon. L'évolution de la température au coeur du copolymère est mesurée à l'aide du moule instrumenté pour huit modes de refroidissement différents. Il est de nouveau remarqué que les enregistrements de toutes les mesures sont adéquats à l'identification de la phase amorphe. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les conductivités thermiques mesurées par la méthode flash. L'identification de la conductivité thermique dans la phase solide est également réalisable par trois modes de refroidissement et concordent avec les valeurs obtenues à partir de la plaque chaude gardée. Les évolutions de température de trois mesures distinctes permettent d'identifier la conductivité thermique en fonction de la température et de la cristallinité relative. Il est cependant remarqué que ces mesures ont des vitesses de refroidissement et de cristallisation similaires. Ainsi, les variations estimées de la conductivité thermique durant la cristallisation sont analogues. Le début de la cristallisation est marquée par une diminution de la conductivité thermique qui ensuite augmente au-delà d'une température de 130°C. Cette modification du profil de variation est interprétée par le changement du régime de croissance des cristaux. En effet, la transition du régime de croissance III vers le régime de croissance II modifie l'organisation des lamelles cristallines qui a leur tour modifient la biréfringence des cristaux. Ce phénomène est capable d'influencer la propagation des phonons dans la matière, d'où le changement du profil de conductivité. Cette variation de conductivité thermique différente de la loi de mélange classique reconstruit le profil de température mesuré avec plus de précision.

PERSPECTIVES

Les travaux réalisés dans la cadre de cette thèse ont mis en évidence plusieurs aspects qui méritent d'être approfondis dans des travaux postérieurs. Il serait intéressant, à court terme, d'appliquer la méthode d'identification durant la cristallisation isotherme du polymère. Cette application exige le développement d'un banc expérimental apte à tremper le polymère, afin de bloquer sa cristallisation durant le refroidissement. La difficulté principale de la réalisation d'un tel banc réside dans la nécessité de surmonter la contrainte des gradients thermiques dans la matière et d'imposer un palier isotherme. Un système d'instrumentation et de refroidissement adéquat est alors indispensable pour la réalisation d'un tel banc expérimental. Le problème inverse sera alors résolu grâce au profil de température mesuré au centre du polymère thermoplastique durant sa cristallisation isotherme. La conductivité thermique est alors uniquement dépendante de la cristallinité relative. Il sera alors observé si la conductivité thermique est identifiable avec plus de précision. Les valeurs issues de cette méthode pourront également être comparées avec les résultats obtenus par la méthode d'estimation actuelle.

La maîtrise des vitesses de refroidissement avec un tel banc nous permettra également de réaliser la cristallisation du polypropylène isotactique à des températures supérieures à 138°C. On rappelle que la transition du régime de croissance III au régime II a lieu à cette température. Cette transition est accompagnée d'un changement de biréfringence qui peut avoir un impact sur la conduction du flux thermique dans le polymère semi-cristallin. Il est alors possible d'observer, à partir de notre méthode d'identification, l'influence de cette transition sur le profil de variation de la conductivité thermique.

Il est également proposé que la méthode d'estimation actuelle soit appliquée sur un composite à matrice thermoplastique à renforts fibreux. En premier lieu, l'évolution de la température dans la matière durant sa cristallisation est mesurée en présence de fibres. Il est alors nécessaire de vérifier si le signal de cristallisation est détectable dépendamment du taux de fibres incorporées dans la matrice. Pour tester la faisabilité de l'estimation selon les vitesses de refroidissement et les évolutions de température enregistrées, une étude de sensibilité est indispensable. Une modification supplémentaire devra être apportée au modèle numérique pour tenir en compte de l'effet de la présence des fibres sur la cristallisation. En effet, la transcristallinité induite par les fibres est capable de modifier la cinétique de cristallisation.

Il est également envisagé d'appliquer cette méthode d'identification sur d'autres changements de phase pouvant avoir lieu au niveau des polymères thermoplastiques et thermodurcissables. En effet, il est possible de tester cette méthode d'estimation durant la cristallisation froide des polymères thermoplastiques et leur fusion. Toutefois, les cinétiques de chacune de ces transformations devront être caractérisées. Il en est de même pour la réticulation des polymères thermodurcissables dont l'écart de conductivité est plus accentué en amont et en aval de la réticulation. Il est ainsi possible que la température soit plus sensible aux conductivités, dépendantes de la température et du degré de transformation.

Annexe

A Matrice de corrélation des conductivités thermiques identifiables par la troisième mesure du PP MOPLEN

Tableau A.1 – Composantes identifiables de la matrice de conductivité selon la troisième mesure du PP MOPLEN

α / T ($^{\circ}C$)	119	121	123	125	127
0				λ_1	λ_2
0,2			λ_3	λ_4	
0,4			λ_5	λ_6	
0,6		λ_7	λ_8	λ_9	
0,8		λ_{10}	λ_{11}	λ_{12}	
1	λ_{13}	λ_{14}			

$$
\begin{array}{c}
\begin{array}{cccccccccccccc}
\lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_5 & \lambda_6 & \lambda_7 & \lambda_8 & \lambda_9 & \lambda_{10} & \lambda_{11} & \lambda_{12} & \lambda_{13} & \lambda_{14}
\end{array} \\
\left(\begin{array}{cccccccccccccc}
1 & -0,58 & -0,91 & -0,52 & 0,17 & 0,06 & 0,31 & -0,02 & 0,18 & 0,26 & -0,12 & -0,02 & -0,47 & -0,24 \\
 & 1 & 0,49 & 0,48 & -0,52 & -0,2 & -0,07 & 0,13 & 0,07 & 0,08 & 0,23 & -0,23 & 0,36 & 0,13 \\
 & & 1 & 0,47 & -0,28 & -0,14 & -0,45 & 0,19 & -0,27 & -0,23 & -0,03 & 0,17 & 0,48 & 0,30 \\
 & & & 1 & -0,52 & -0,07 & -0,23 & -0,33 & 0,08 & 0,16 & 0,45 & -0,25 & 0,48 & 0,14 \\
 & & & & 1 & 0,42 & -0,01 & -0,27 & -0,07 & -0,64 & 0,12 & -0,007 & -0,15 & -0,09 \\
 & & & & & 1 & -0,10 & -0,62 & -0,17 & -0,23 & 0,19 & 0,03 & 0,30 & 0,26 \\
 & & & & & & 1 & 0,27 & -0,08 & -0,12 & -0,19 & 0,05 & -0,14 & 0,03 \\
 & & & & & & & 1 & -0,22 & -0,14 & -0,66 & 0,40 & -0,13 & 0,11 \\
 & & & & & & & & 1 & 0,52 & 0,62 & -0,83 & -0,59 & 0,74 \\
 & & & & & & & & & 1 & 0,08 & -0,32 & -0,42 & -0,37 \\
 & & & & & & & & & & 1 & -0,84 & -0,009 & -0,50 \\
 & & & & & & & & & & & 1 & 0,40 & 0,69 \\
 & & & & & & & & & & & & 1 & 0,62 \\
 & & & & & & & & & & & & & 1
\end{array}\right)
\begin{array}{c}
\lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \lambda_3 \\ \lambda_4 \\ \lambda_5 \\ \lambda_6 \\ \lambda_7 \\ \lambda_8 \\ \lambda_9 \\ \lambda_{10} \\ \lambda_{11} \\ \lambda_{12} \\ \lambda_{13} \\ \lambda_{14}
\end{array}
\end{array}
\tag{A.1}
$$

Références bibliographiques

[1] N. Brahmia, *Contribution à la modélisation de la cristallisation des polymères sous cisaillement : application à l'injection des polymères semi-cristallins*. PhD thesis, Lyon, INSA, 2007.

[2] J. D. Hoffman, G. T. Davis, J. Lauritzen, *et al.*, "Treatise on solid state chemistry," *Plenum Press, New York*, vol. 3, p. 497, 1976.

[3] M. Zinet, *Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques*. PhD thesis, INSA de Lyon, 2010.

[4] R. Le Goff, *Etude et modélisation des transferts thermiques lors de la solidification de pièces injectées en polymère semi-cristallin chargé de fibres*. PhD thesis, Nantes, 2006.

[5] A. Benard and S. Advani, "Energy equation and the crystallization kinetics of semi-crystalline polymers : regimes of coupling," *International journal of heat and mass transfer*, vol. 38, no. 5, pp. 819–832, 1995.

[6] B. Pignon, *Cristallisation des polymères semi-cristallins en condition thermique extrême*. PhD thesis, Nantes, 2015.

[7] B. LE NEINDRE and P. CANCOUËT, *Données des polymères*. Ed. Techniques Ingénieur, 2009.

[8] V. Félix, *Caractérisation thermique de matériaux isolants légers. Application à des aérogels de faible poids moléculaire*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.

[9] M. Gustavsson, E. Karawacki, and S. E. Gustafsson, "Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat of thin samples from transient measurements with hot disk sensors," *Review of Scientific Instruments*, vol. 65, no. 12, pp. 3856–3859, 1994.

[10] W. N. Dos Santos, "Thermal properties of melt polymers by the hot wire technique," *Polymer Testing*, vol. 24, no. 7, pp. 932–941, 2005.

[11] W. Dos Santos, C. Iguchi, and R. Gregorio Jr, "Thermal properties of poly (vinilidene fluoride) in the temperature range from 25 to 210 c," *Polymer testing*, vol. 27, no. 2, pp. 204–208, 2008.

[12] W. N. dos Santos, J. De Sousa, and R. Gregorio Jr, "Thermal conductivity behaviour of polymers around glass transition and crystalline melting temperatures," *Polymer Testing*, vol. 32, no. 5, pp. 987–994, 2013.

[13] J. Blumm and A. Lindemann, "Characterization of the thermophysical properties of molten polymers and liquids using the flash technique," *High Temp. High Press*, vol. 35, no. 36, p. 627, 2003.

[14] H. A. Bioki, Z.-a. 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*, vol. 70, no. 1, pp. 1–5, 2012.

[15] 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*, vol. 53, no. 14, pp. 10543–10553, 2018.

[16] J. Marsh, R. Turner, J. Carter, and M. Jenkins, "Thermal diffusivity and secondary crystallisation kinetics in poly (lactic acid)," *Polymer*, vol. 179, p. 121595, 2019.

[17] R. Le Goff, G. Poutot, D. Delaunay, R. Fulchiron, and E. Koscher, "Study and modeling of heat transfer during the solidification of semi-crystalline polymers," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 48, no. 25-26, pp. 5417–5430, 2005.

[18] 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*, vol. 52, no. 5-6, pp. 1443–1450, 2009.

[19] 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*, vol. 31, no. 6, pp. 819–827, 2012.

[20] J. Amirdine, *Étude expérimentale de la cristallisation d'un polymère thermoplastique semi-cristallin induite par un écoulement extensionnel uniaxial*. PhD thesis, Université de Nantes, 2020.

[21] J. Vlachopoulos and D. Strutt, "Polymer processing," *Materials science and technology*, vol. 19, no. 9, pp. 1161–1169, 2003.

[22] D. G. Baird and D. I. Collias, *Polymer processing : principles and design*. John Wiley & Sons, 2014.

[23] J. C. Maxwell, *A treatise on electricity and magnetism*, vol. 1. Clarendon press, 1873.

[24] L. Rayleigh, "Lvi. on the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 34, no. 211, pp. 481–502, 1892.

[25] G. S. Springer and S. W. Tsai, "Thermal conductivities of unidirectional materials," *Journal of composite materials*, vol. 1, no. 2, pp. 166–173, 1967.

[26] P. Corradini, "Division of polymer science : Conformation and mode of packing of linear polymers in the crystalline state," *Transactions of the New York Academy of Sciences*, vol. 31, no. 3 Series II, pp. 215–230, 1969.

[27] B. Lotz, S. Graff, and J. Wittmann, "Crystal morphology of the γ (triclinic) phase of isotactic polypropylene and its relation to the α phase," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 24, no. 9, pp. 2017–2032, 1986.

[28] S. Karpp-Pfordt, *Cristallisation induite par cisaillement du MXD6 dans différentes formulations : additifs nucléants, fibres de verre.* PhD thesis, Lyon 1, 2006.

[29] J. D. Hoffman and J. J. Weeks, "Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene," *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, vol. 66, no. 1, pp. 13–28, 1962.

[30] K. Yamada, M. Hikosaka, A. Toda, S. Yamazaki, and K. Tagashira, "Equilibrium melting temperature of isotactic polypropylene with high tacticity : 1. determination by differential scanning calorimetry," *Macromolecules*, vol. 36, no. 13, pp. 4790–4801, 2003.

[31] J. I. Lauritzen Jr and J. D. Hoffman, "Extension of theory of growth of chain-folded polymer crystals to large undercoolings," *Journal of applied Physics*, vol. 44, no. 10, pp. 4340–4352, 1973.

[32] J. D. Hoffman and R. L. Miller, "Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited : theory and experiment," *Polymer*, vol. 38, no. 13, pp. 3151–3212, 1997.

[33] M. Fanfoni and M. Tomellini, "The johnson-mehl-avrami-kohnogorov model : a brief review," *Il Nuovo Cimento D*, vol. 20, pp. 1171–1182, 1998.

[34] M. Avrami, "Kinetics of phase change. i general theory," *The Journal of chemical physics*, vol. 7, no. 12, pp. 1103–1112, 1939.

[35] M. Avrami, "Kinetics of phase change. ii transformation-time relations for random distribution of nuclei," *The Journal of chemical physics*, vol. 8, no. 2, pp. 212–224, 1940.

[36] M. Avrami, "Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. iii," *The Journal of chemical physics*, vol. 9, no. 2, pp. 177–184, 1941.

[37] M. Avrami, "Kinetics of phase change. iii, granulation, phase change and microstructure," *J. Chem. Phy.*, vol. 9, pp. 177–184, 1941.

[38] T. Ozawa, "Kinetics of non-isothermal crystallization," *Polymer*, vol. 12, no. 3, pp. 150–158, 1971.

[39] 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*, vol. 16, no. 5, pp. 1077–1091, 1972.

[40] 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*, vol. 17, no. 4, pp. 1031–1041, 1973.

[41] R. M. Patel and J. E. Spruiell, "Crystallization kinetics during polymer processing—analysis of available approaches for process modeling," *Polymer Engineering & Science*, vol. 31, no. 10, pp. 730–738, 1991.

[42] V. Hinrichs, G. Kalinka, and G. Hinrichsen, "An avrami-based model for the description of the secondary crystallization of polymers," *Journal of Macromolecular Science, Part B : Physics*, vol. 35, no. 3-4, pp. 295–302, 1996.

[43] J. Giboz, *De l'injection traditionnelle à la micro-injection de pièces en polymères thermoplastiques : divergences et similitudes*. PhD thesis, Chambéry, 2009.

[44] R. Kolb, C. Wutz, N. Stribeck, G. Von Krosigk, and C. Riekel, "Investigation of secondary crystallization of polymers by means of microbeam x-ray scattering," *Polymer*, vol. 42, no. 12, pp. 5257–5266, 2001.

[45] Z.-G. Wang, B. Hsiao, B. Sauer, and W. Kampert, "The nature of secondary crystallization in poly (ethylene terephthalate)," *Polymer*, vol. 40, no. 16, pp. 4615–4627, 1999.

[46] I. Hillier, "Modified avrami equation for the bulk crystallization kinetics of spherulitic polymers," *Journal of Polymer Science Part A : General Papers*, vol. 3, no. 9, pp. 3067–3078, 1965.

[47] P. Le Bot, *Comportement thermique des semi-cristallins injectés. Application à la prédiction des retraits*. PhD thesis, Nantes, 1998.

[48] J. Stefan, "Über die theorie der eisbildung, insbesondere über die eisbildung im polarmeere," *Annalen der Physik*, vol. 278, no. 2, pp. 269–286, 1891.

[49] P. JE and A. Stuckes, "Thermal conductivity of solids," *Pion Ltd., London, UK*, 1975.

[50] R. Berman and P. G. Klemens, "Thermal conduction in solids," 1978.

[51] C. Choy, "Thermal conductivity of polymers," *Polymer*, vol. 18, no. 10, pp. 984–1004, 1977.

[52] D. Hansen and G. Bernier, "Thermal conductivity of polyethylene : The effects of crystal size, density and orientation on the thermal conductivity," *Polymer Engineering & Science*, vol. 12, no. 3, pp. 204–208, 1972.

[53] P. Klemens, "Solid state phys," *Adv. Res. Appl*, vol. 7, no. 1, 1958.

[54] D. Bigg, "Thermally conductive polymer compositions," *Polymer composites*, vol. 7, no. 3, pp. 125–140, 1986.

[55] P. Dashora and G. Gupta, "On the temperature dependence of the thermal conductivity of linear amorphous polymers," *Polymer*, vol. 37, no. 2, pp. 231–234, 1996.

[56] J. Ziman, "Electrons and phonons, clarendon press, oxford 1963.,"

[57] W. Hyaden, W. G. Moffat, and W. J., "The structure and properties of materials," *Wiley Eastern*, vol. 3, 1968.

[58] Z. Han and A. Fina, "Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites : A review," *Progress in polymer science*, vol. 36, no. 7, pp. 914–944, 2011.

[59] T. Lu, K. Kim, X. Li, J. Zhou, G. Chen, and J. Liu, "Thermal transport in semicrystalline polyethylene by molecular dynamics simulation," *Journal of Applied Physics*, vol. 123, no. 1, 2018.

[60] G.-H. Kim, D. Lee, A. Shanker, L. Shao, M. S. Kwon, D. Gidley, J. Kim, and K. P. Pipe, "High thermal conductivity in amorphous polymer blends by engineered interchain interactions," *Nature materials*, vol. 14, no. 3, pp. 295–300, 2015.

[61] W. N. dos Santos, P. Mummery, and A. Wallwork, "Thermal diffusivity of polymers by the laser flash technique," *Polymer testing*, vol. 24, no. 5, pp. 628–634, 2005.

[62] Y.-F. Huang, Z.-G. Wang, W.-C. Yu, Y. Ren, J. Lei, J.-Z. Xu, and Z.-M. Li, "Achieving high thermal conductivity and mechanical reinforcement in ultrahigh molecular weight polyethylene bulk material," *Polymer*, vol. 180, p. 121760, 2019.

[63] K. Eiermann *Kolloid-Z*, vol. 3, p. 201, 1965.

[64] R. Sheldon and S. K. Lane, "Thermal conductivities of polymers ii—polyethylene," *Polymer*, vol. 6, no. 4, pp. 205–212, 1965.

[65] S. Burgess and D. Greig, "The low-temperature thermal conductivity of polyethylene," *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 8, no. 11, p. 1637, 1975.

[66] J. M. Ziman, "Electrons and phonons," *Oxford University Press, Londond*, p. 248, 1968.

[67] D. Mergenthaler, M. Pietralla, S. Roy, and H. Kilian, "Thermal conductivity in ultraoriented polyethylene," *Macromolecules*, vol. 25, no. 13, pp. 3500–3502, 1992.

[68] V. Gupta, A. Keller, and I. Ward, "The effect of crystallite orientation on mechanical anisotropy in low-density polyethylene," *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 2, no. 1, pp. 139–146, 1968.

[69] B. Nysten, P. Gonry, and J.-P. Issi, "Intra-and interchain thermal conduction in polymers," *Synthetic metals*, vol. 69, no. 1-3, pp. 67–68, 1995.

[70] K. Anandakumaran, S. Roy, and R. S. J. Manley, "Drawing-induced changes in the properties of polyethylene fibers prepared by gelation/crystallization," *Macromolecules*, vol. 21, no. 6, pp. 1746–1751, 1988.

[71] N. Van Aerle and A. Braam, "A structural study on solid state drawing of solution-crystallized ultra-high molecular weight polyethylene," *Journal of materials science*, vol. 23, pp. 4429–4436, 1988.

[72] A. Peterlin, "Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene," *Journal of materials science*, vol. 6, pp. 490–508, 1971.

[73] E. Verdonck, K. Schaap, and L. C. Thomas, "A discussion of the principles and applications of modulated temperature dsc (mtdsc)," *International journal of pharmaceutics*, vol. 192, no. 1, pp. 3–20, 1999.

[74] J. McHugh, P. Fideu, A. Herrmann, and W. Stark, "Determination and review of specific heat capacity measurements during isothermal cure of an epoxy using tm-dsc and standard dsc techniques," *Polymer Testing*, vol. 29, no. 6, pp. 759–765, 2010.

[75] E. De Robertis, E. Cosme, R. Neves, A. Y. Kuznetsov, A. Campos, S. Landi, and C. Achete, "Application of the modulated temperature differential scanning calorimetry technique for the determination of the specific heat of copper nanofluids," *Applied Thermal Engineering*, vol. 41, pp. 10–17, 2012.

[76] F. Chen, T. Zhao, J. Liang, W. Cao, Y. Jiang, and X. Xu, "Specific heat capacity measurements of frying oil using modulated differential scanning calorimetry," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 96, no. 9, pp. 1011–1018, 2019.

[77] B. HAY, J.-R. FILTZ, J. HAMEURY, and L. RONGIONE, "Estimation de l'incertitude de mesure de la diffusivité thermique par méthode flash-application à cinq matériaux homogènes uncertainty assessment of thermal diffusivity measurements by flash method," 2008.

[78] W. Parker, R. Jenkins, C. Butler, and G. Abbott, "Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity," *Journal of applied physics*, vol. 32, no. 9, pp. 1679–1684, 1961.

[79] A. Degiovanni, "Diffusivite et methode flash.," 1977.

[80] R. D. Cowan, "Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures," *Journal of Applied Physics*, vol. 34, no. 4, pp. 926–927, 1963.

[81] J. Cape and G. Lehman, "Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity," *Journal of applied physics*, vol. 34, no. 7, pp. 1909–1913, 1963.

[82] D. Watt, "Theory of thermal diffusivity by pulse technique," *British Journal of Applied Physics*, vol. 17, no. 2, p. 231, 1966.

[83] L. Clark Iii and R. Taylor, "Radiation loss in the flash method for thermal diffusivity," *Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 2, pp. 714–719, 1975.

[84] A. Degiovanni, "Identification de la diffusivité thermique par l'utilisation des moments temporels partiels," *High Temperatures. High Pressures (Print)*, vol. 17, no. 6, pp. 683–689, 1986.

[85] D. Balageas, "Nouvelle méthode d'interprétation des thermogrammes pour la détermination de la diffusivité thermique par la méthode impulsionnelle (méthode «flash»)," *Revue de Physique Appliquée*, vol. 17, no. 4, pp. 227–237, 1982.

[86] K. Larson and K. Koyama, "Correction for finite-pulse-time effects in very thin samples using the flash method of measuring thermal diffusivity," *Journal of Applied Physics*, vol. 38, no. 2, pp. 465–474, 1967.

[87] R. Taylor and L. I. CLARK, "Finite pulse time effects in flash diffusivity method.," 1974.

[88] T. Azumi and Y. Takahashi, "Novel finite pulse-width correction in flash thermal diffusivity measurement," *Review of scientific instruments*, vol. 52, no. 9, pp. 1411–1413, 1981.

[89] J. Xue, X. Liu, Y. Lian, and R. Taylor, "The effects of a finite pulse time in the flash thermal diffusivity method," *International journal of thermophysics*, vol. 14, pp. 123–133, 1993.

[90] L. Dusza, "Combined solution of the simultaneous heat loss and finite pulse corrections with the laser flash method," *High Temperatures. High Pressures (Print)*, vol. 27, no. 5, pp. 467–473, 1995.

[91] J. Blumm, J. Henderson, O. Nilsson, and J. Fricke, "Laser flash measurement of the phononic thermal diffusivity of glasses in the presence of ballistic radiative transfer," *High Temperatures-High Pressures*, vol. 29, no. 5, pp. 555–560, 1997.

[92] A. Schieirmacher, "Wiedemann," *Ann. Phys*, vol. 34, pp. 38–44, 1888.

[93] Y. Nagasaka and A. Nagashima, "Simultaneous measurement of the thermal conductivity and the thermal diffusivity of liquids by the transient hot-wire method," *Review of Scientific Instruments*, vol. 52, no. 2, pp. 229–232, 1981.

[94] W. Davis, "Hot-wire method for the measurement of the thermal conductivity of refractory materials," *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods.*, vol. 1, p. 231, 1984.

[95] X. Zhang, A. Degiovanni, and D. Maillet, "Hot-wire measurement of thermal conductivity of solids : a new approach," *High Temperatures. High Pressures (Print)*, vol. 25, no. 5, pp. 577–584, 1993.

[96] R. Coquard, D. Baillis, and D. Quenard, "Experimental and theoretical study of the hot-wire method applied to low-density thermal insulators," *International journal of heat and mass transfer*, vol. 49, no. 23-24, pp. 4511–4524, 2006.

[97] Y. He, "Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor : Part 1. theoretical considerations," *Thermochimica acta*, vol. 436, no. 1-2, pp. 122–129, 2005.

[98] H. Zhang, Y.-M. Li, and W.-Q. Tao, "Theoretical accuracy of anisotropic thermal conductivity determined by transient plane source method," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 108, pp. 1634–1644, 2017.

[99] S. M. Marcus and R. L. Blaine, "Thermal conductivity of polymers, glasses and ceramics by modulated dsc," *Thermochimica Acta*, vol. 243, no. 2, pp. 231–239, 1994.

[100] R. Blaine and S. Marcus, "Derivation of temperature-modulated dsc thermal conductivity equations," *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 54, pp. 467–476, 1998.

[101] C. Iguchi, W. Dos Santos, and R. Gregorio Jr, "Determination of thermal properties of pyroelectric polymers, copolymers and blends by the laser flash technique," *Polymer Testing*, vol. 26, no. 6, pp. 788–792, 2007.

[102] W. Kingery and M. McQuarrie, "Thermal conductivity : I, concepts of measurement and factors affecting thermal conductivity of ceramic materials," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 37, no. 2, pp. 67–72, 1954.

[103] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, vol. 17. John wiley & sons, 1976.

[104] H. Kazeminejad, "Thin copper foil heater for measuring the thermal conductivity of polymers," *Journal of applied polymer science*, vol. 88, no. 12, pp. 2823–2827, 2003.

[105] B. Briskman, "Radiation effects in thermal properties of polymers. an analytical review. i. polyethylene," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 185, no. 1-4, pp. 116–122, 2001.

[106] Y. Jia, Z. Mao, W. Huang, and J. Zhang, "Effect of temperature and crystallinity on the thermal conductivity of semi-crystalline polymers : A case study of polyethylene," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 287, p. 126325, 2022.

[107] M. Denis, J. Yvon, and P. Daniel, "Problèmes inverses en diffusion thermique-modèles diffusifs, mesures, sensibilités," *Techniques de l'ingénieur*, 2011.

[108] K. Kurpisz and A. J. Nowak, *Inverse thermal problems*. Computational mechanics, 1995.

[109] J. C. TRIGEASSOU, "Université de poitiers,"

[110] G. Laurent, "Optimisation sans contrainte de fonctions continues non linéaires,"

[111] M. Avriel, *Nonlinear programming : analysis and methods*. Courier Corporation, 2003.

[112] K. Levenberg, "A method for the solution of certain non-linear problems in least squares," *Quarterly of applied mathematics*, vol. 2, no. 2, pp. 164–168, 1944.

[113] D. W. Marquardt, "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters," *Journal of the society for Industrial and Applied Mathematics*, vol. 11, no. 2, pp. 431–441, 1963.

[114] G. B. Dantzig, A. Orden, P. Wolfe, *et al.*, "The generalized simplex method for minimizing a linear form under linear inequality restraints," *Pacific Journal of Mathematics*, vol. 5, no. 2, pp. 183–195, 1955.

[115] R. H. Byrd, J. C. Gilbert, and J. Nocedal, "A trust region method based on interior point techniques for nonlinear programming," *Mathematical programming*, vol. 89, pp. 149–185, 2000.

[116] M. Minoux, *Programmation mathématique. Théorie et algorithmes*. Lavoisier, 2008.

[117] J. Legras and J. Legras, *Algorithmes et programmes d'optimisation non linéaire avec contraintes : application au contrôle optimal*. Masson Paris, 1980.

[118] J. Dréo, A. Pétrowski, P. Siarry, and E. Taillard, *Metaheuristics for hard optimization : methods and case studies*. Springer Science & Business Media, 2006.

[119] A. Khare and S. Rangnekar, "A review of particle swarm optimization and its applications in solar photovoltaic system," *Applied Soft Computing*, vol. 13, no. 5, pp. 2997–3006, 2013.

[120] Z.-L. Gaing, "A particle swarm optimization approach for optimum design of pid controller in avr system," *IEEE transactions on energy conversion*, vol. 19, no. 2, pp. 384–391, 2004.

[121] M. Hassan, M. Suharto, M. Abdullah, M. Majid, and F. Hussin, "Application of particle swarm optimization for solving optimal generation plant location problem," *International Journal of Electrical and Electronic Systems Research*, vol. 5, pp. 47–56, 2012.

[122] B. Mohammadi-Ivatloo, M. Moradi-Dalvand, and A. Rabiee, "Combined heat and power economic dispatch problem solution using particle swarm optimization with time varying acceleration coefficients," *Electric Power Systems Research*, vol. 95, pp. 9–18, 2013.

[123] N. Jin and Y. Rahmat-Samii, "Particle swarm optimization for antenna designs in engineering electromagnetics," *Journal of Artificial evolution and applications*, vol. 2008, 2008.

[124] A. Windisch, S. Wappler, and J. Wegener, "Applying particle swarm optimization to software testing," in *Proceedings of the 9th annual conference on Genetic and evolutionary computation*, pp. 1121–1128, 2007.

[125] M. R. AlRashidi and M. E. El-Hawary, "A survey of particle swarm optimization applications in electric power systems," *IEEE transactions on evolutionary computation*, vol. 13, no. 4, pp. 913–918, 2008.

[126] H. Qi, C.-Y. Niu, S. Gong, Y.-T. Ren, and L.-M. Ruan, "Application of the hybrid particle swarm optimization algorithms for simultaneous estimation of multi-parameters in a transient conduction–radiation problem," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 83, pp. 428–440, 2015.

[127] R. Rao and V. Patel, "Thermodynamic optimization of cross flow plate-fin heat exchanger using a particle swarm optimization algorithm," *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 49, no. 9, pp. 1712–1721, 2010.

[128] V. Patel and R. Rao, "Design optimization of shell-and-tube heat exchanger using particle swarm optimization technique," *Applied Thermal Engineering*, vol. 30, no. 11-12, pp. 1417–1425, 2010.

[129] F.-B. Liu, "Particle swarm optimization-based algorithms for solving inverse heat conduction problems of estimating surface heat flux," *International journal of heat and mass transfer*, vol. 55, no. 7-8, pp. 2062–2068, 2012.

[130] K. H. Lee, "Application of repulsive particle swarm optimization for inverse heat conduction problem–parameter estimations of unknown plane heat source," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 137, pp. 268–279, 2019.

[131] D. Goldberg and J. Holland, "Genetic algorithms and machine learning. 3 (2) : 95-99," 1988.

[132] J. H. Holland, "Genetic algorithms," *Scientific american*, vol. 267, no. 1, pp. 66–73, 1992.

[133] D. E. Goldberg, "A note on boltzmann tournament selection for genetic algorithms and population-oriented simulated annealing," *Complex Systems*, vol. 4, pp. 445–460, 1990.

[134] B. L. Miller, D. E. Goldberg, *et al.*, "Genetic algorithms, tournament selection, and the effects of noise," *Complex systems*, vol. 9, no. 3, pp. 193–212, 1995.

[135] R. Kumar *et al.*, "Blending roulette wheel selection & rank selection in genetic algorithms," *International Journal of Machine Learning and Computing*, vol. 2, no. 4, pp. 365–370, 2012.

[136] G. Syswerda, "A study of reproduction in generational and steady-state genetic algorithms," in *Foundations of genetic algorithms*, vol. 1, pp. 94–101, Elsevier, 1991.

[137] T. Blickle and L. Thiele, "A comparison of selection schemes used in evolutionary algorithms," *Evolutionary Computation*, vol. 4, no. 4, pp. 361–394, 1996.

[138] R. Collins and D. Jefferson, "Selection in massively parallel genetic algorithms (pp. 249–256). university of california (los angeles)," *Computer Science Department*, 1991.

[139] H. Ishibuchi and T. Yamamoto, "Fuzzy rule selection by multi-objective genetic local search algorithms and rule evaluation measures in data mining," *Fuzzy sets and systems*, vol. 141, no. 1, pp. 59–88, 2004.

[140] M. Hutter, "Fitness uniform selection to preserve genetic diversity," in *Proceedings of the 2002 Congress on Evolutionary Computation. CEC'02 (Cat. No. 02TH8600)*, vol. 1, pp. 783–788, IEEE, 2002.

[141] J. J. Grefenstette and J. E. Baker, "How genetic algorithms work : a critical look at implicit parallelim. the proceedings of the third. international conference on genetic algoritms," 1989.

[142] G. Syswerda *et al.*, "Uniform crossover in genetic algorithms.," in *ICGA*, vol. 3, pp. 2–9, 1989.

[143] G. Soremekun, Z. Gürdal, R. Haftka, and L. Watson, "Composite laminate design optimization by genetic algorithm with generalized elitist selection," *Computers & structures*, vol. 79, no. 2, pp. 131–143, 2001.

[144] E. Semenkin and M. Semenkina, "Self-configuring genetic algorithm with modified uniform crossover operator," in *International Conference in Swarm Intelligence*, pp. 414–421, Springer, 2012.

[145] X.-B. Hu and E. D. Paolo, "An efficient genetic algorithm with uniform crossover for the multi-objective airport gate assignment problem," in *Multi-objective memetic algorithms*, pp. 71–89, Springer, 2009.

[146] S. Tsutsui, M. Yamamura, and T. Higuchi, "Multi-parent recombination with simplex crossover in real coded genetic algorithms," in *Proceedings of the 1st Annual Conference on Genetic and Evolutionary Computation-Volume 1*, pp. 657–664, 1999.

[147] T. Bäck, D. B. Fogel, and Z. Michalewicz, *Evolutionary computation 1 : Basic algorithms and operators*. CRC press, 2018.

[148] I. Oliver, D. Smith, and J. R. Holland, "Study of permutation crossover operators on the traveling salesman problem," in *Genetic algorithms and their applications : proceedings of the second International Conference on Genetic Algorithms : July 28-31, 1987 at the Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA*, Hillsdale, NJ : L. Erlhaum Associates, 1987., 1987.

[149] L. Davis *et al.*, "Applying adaptive algorithms to epistatic domains.," in *IJCAI*, vol. 85, pp. 162–164, 1985.

[150] D. Whitley, S. Timothy, and S. Daniel, "Schedule optimization using genetic algorithms," *Lawrence Davis,(ed.)*, pp. 351–357.

[151] J. Grefenstette, R. Gopal, B. Rosmaita, and D. Van Gucht, "Genetic algorithms for the traveling salesman problem," in *Proceedings of the first International Conference on Genetic Algorithms and their Applications*, vol. 160, pp. 160–168, Lawrence Erlbaum, 1985.

[152] S. J. Louis and G. J. Rawlins, "Designer genetic algorithms : Genetic algorithms in structure design.," in *ICGA*, pp. 53–60, 1991.

[153] L. J. Eshelman, R. A. Caruana, and J. D. Schaffer, "Biases in the crossover landscape. inproceedings of the third international conference on genetic algorithms," 1989.

[154] M. Srinivas and L. M. Patnaik, "Adaptive probabilities of crossover and mutation in genetic algorithms," *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*, vol. 24, no. 4, pp. 656–667, 1994.

[155] A. Neubauer, "A theoretical analysis of the non-uniform mutation operator for the modified genetic algorithm," in *Proceedings of 1997 IEEE International Conference on Evolutionary Computation (ICEC'97)*, pp. 93–96, IEEE, 1997.

[156] R. Hinterding, "Gaussian mutation and self-adaption for numeric genetic algorithms," in *Proceedings of 1995 IEEE International Conference on Evolutionary Computation*, vol. 1, p. 384, IEEE, 1995.

[157] M. L. Mauldin *et al.*, "Maintaining diversity in genetic search.," in *AAAI*, pp. 247–250, 1984.

[158] C. A. Ankenbrandt, "An extension to the theory of convergence and a proof of the time complexity of genetic algorithms," in *Foundations of genetic algorithms*, vol. 1, pp. 53–68, Elsevier, 1991.

[159] J. T. Alander, "Population size, building blocks, fitness landscape and genetic algorithm search efficiency in combinatorial optimization : an empirical study," in *Practical Handbook of Genetic Algorithms*, pp. 459–486, CRC Press, 2019.

[160] N. Ansari and E. Hou, *Computational intelligence for optimization*. Springer Science & Business Media, 2012.

[161] C. Bierwirth and D. C. Mattfeld, "Production scheduling and rescheduling with genetic algorithms," *Evolutionary computation*, vol. 7, no. 1, pp. 1–17, 1999.

[162] E. Falkenauer, "A genetic algorithm for grouping," in *Proceedings of the Fifth International Symposium on Applied Stochastic Models and Data Analysis*, pp. 198–206, World Scientific, 1991.

[163] J. R. Koza, "Hierarchical automatic function definition in genetic programming," in *Foundations of Genetic Algorithms*, vol. 2, pp. 297–318, Elsevier, 1993.

[164] S. D. Scott, S. Seth, and A. Samal, "A synthesizable vhdl coding of a genetic algorithm," in *Practical Handbook of Genetic Algorithms*, pp. 239–268, CRC Press, 2019.

[165] M. Vainio, T. Schönberg, A. Halme, and P. Jakubik, "Optimizing the performance of a robot society in structured environment through genetic algorithms," in *Advances in Artificial Life : Third European Conference on Artificial Life Granada, Spain, June 4–6, 1995 Proceedings 3*, pp. 733–746, Springer, 1995.

[166] F.-B. Liu, "A modified genetic algorithm for solving the inverse heat transfer problem of estimating plan heat source," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 51, no. 15-16, pp. 3745–3752, 2008.

[167] R. Pourgholi, H. Dana, and S. H. Tabasi, "Solving an inverse heat conduction problem using genetic algorithm : sequential and multi-core parallelization approach," *Applied Mathematical Modelling*, vol. 38, no. 7-8, pp. 1948–1958, 2014.

[168] B. Czél and G. Gróf, "Inverse identification of temperature-dependent thermal conductivity via genetic algorithm with cost function-based rearrangement of genes," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 55, no. 15-16, pp. 4254–4263, 2012.

[169] S. Verma and C. Balaji, "Multi-parameter estimation in combined conduction–radiation from a plane parallel participating medium using genetic algorithms," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 50, no. 9-10, pp. 1706–1714, 2007.

[170] A. Adili, N. Hasni, C. Kerkeni, and S. B. Nasrallah, "An inverse problem based on genetic algorithm to estimate thermophysical properties of fouling," *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 49, no. 6, pp. 889–900, 2010.

[171] P. M. Zadeh, T. Sokhansefat, A. Kasaeian, F. Kowsary, and A. Akbarzadeh, "Hybrid optimization algorithm for thermal analysis in a solar parabolic trough collector based on nanofluid," *Energy*, vol. 82, pp. 857–864, 2015.

[172] S. Mohasseb, M. Moradi, T. Sokhansefat, A. Kasaeian, O. Mahian, *et al.*, "A novel approach to solve inverse heat conduction problems : Coupling scaled boundary finite element method to a hybrid optimization algorithm," *Engineering Analysis with Boundary Elements*, vol. 84, pp. 206–212, 2017.

[173] E. El Rassy, Y. Billaud, and D. Saury, "Simultaneous and direct identification of thermophysical properties for orthotropic materials," *Measurement*, vol. 135, pp. 199–212, 2019.

[174] E. El Rassy, Y. Billaud, and D. Saury, "Unconventional flash technique for the identification of multilayer thermal diffusivity tensors," *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 155, p. 106430, 2020.

[175] S. Dolatabadi, R. A. El-Sehiemy, and S. GhassemZadeh, "Scheduling of combined heat and generation outputs in power systems using a new hybrid multi-objective optimization algorithm," *Neural Computing and Applications*, vol. 32, pp. 10741–10757, 2020.

[176] W. P. Adamczyk, R. A. Białecki, and T. Kruczek, "Retrieving thermal conductivities of isotropic and orthotropic materials," *Applied Mathematical Modelling*, vol. 40, no. 4, pp. 3410–3421, 2016.

[177] E. El Rassy, Y. Billaud, and D. Saury, "A direct method for the simultaneous characterization of thermal diffusivities of a bi-layer material consisting of a thin coating deposited on a substrate," *Applied Mathematical Modelling*, vol. 91, pp. 614–631, 2021.

[178] S. Tarasovs and A. Aniskevich, "Identification of the anisotropic thermal conductivity by an inverse solution using the transient plane source method," *Measurement*, vol. 206, p. 112252, 2023.

[179] M. Hematiyan, A. Khosravifard, and Y. Shiah, "A novel inverse method for identification of 3d thermal conductivity coefficients of anisotropic media by the boundary element analysis," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 89, pp. 685–693, 2015.

[180] M. Mierzwiczak and J. Kołodziej, "The determination temperature-dependent thermal conductivity as inverse steady heat conduction problem," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 54, no. 4, pp. 790–796, 2011.

[181] F. Mohebbi, M. Sellier, and T. Rabczuk, "Estimation of linearly temperature-dependent thermal conductivity using an inverse analysis," *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 117, pp. 68–76, 2017.

[182] T. Jurkowski, Y. Jarny, and D. Delaunay, "Estimation of thermal conductivity of thermoplastics under moulding conditions : an apparatus and an inverse algorithm," *International journal of heat and mass transfer*, vol. 40, no. 17, pp. 4169–4181, 1997.

[183] W.-W. Jiang, G.-H. Jiang, C.-H. Tan, K. Yang, and X.-W. Gao, "A new method for identifying temperature-dependent thermal conductivity in transient heat conduction problems based on element differential method," *Engineering Analysis with Boundary Elements*, vol. 137, pp. 65–77, 2022.

[184] Y. Zhou and X.-x. Hu, "Two methods for estimation of temperature-dependent thermal conductivity based on constant element approximation," *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 135, pp. 104–116, 2019.

[185] H. Zhang, C. Shang, and G. Tang, "Measurement and identification of temperature-dependent thermal conductivity for thermal insulation materials under large temperature difference," *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 171, p. 107261, 2022.

[186] N. P. Ramos, M. de Melo Antunes, *et al.*, "An experimental and straightforward approach to simultaneously estimate temperature-dependent thermophysical properties of metallic materials," *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 166, p. 106960, 2021.

[187] E. Courtois, P. Glouannec, A. Magueresse, and T. Loulou, "Estimating thermal properties of phase change material from heat flux measurements," *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 172, p. 107307, 2022.

[188] T. Zhou, H. Xiao, and Z. Rao, "Inverse method for simultaneously estimating temperature-dependent solid-and liquid-phase thermal conductivities during phase transition," *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 137, p. 106220, 2022.

[189] G. Poutot, *Étude des transferts thermiques lors de la cristallisation d'un polymère semi-cristallin.* PhD thesis, Nantes, 2002.

[190] A. Bendada, A. Derdouri, M. Lamontagne, and Y. Simard, "Analysis of thermal contact resistance between polymer and mold in injection molding," *Applied thermal engineering*, vol. 24, no. 14-15, pp. 2029–2040, 2004.

[191] G.-Y. Lai and J. X. Rietveld, "Role of polymer transparency and temperature gradients in the quantitative measurement of process stream temperatures during injection molding via ir pyrometry," *Polymer Engineering & Science*, vol. 36, no. 13, pp. 1755–1768, 1996.

[192] C. J. Yu, J. Sunderland, and C. Poli, "Thermal contact resistance in injection molding," *Polymer Engineering & Science*, vol. 30, no. 24, pp. 1599–1606, 1990.

[193] R. Le Goff, N. Boyard, V. Sobotka, N. Lefèvre, and D. Delaunay, "Inverse estimation of the crystallization kinetic function of semi-crystalline polymers and short fibre reinforced composites in moderate cooling conditions," *Polymer testing*, vol. 30, no. 6, pp. 678–687, 2011.

[194] S. Naudy and R. Fulchiron, "Effect of nucleating additives on crystallization of poly (m-xylylene adipamide)," *Polymer Engineering & Science*, vol. 47, no. 4, pp. 365–373, 2007.

[195] R. Fulchiron, "Effet des contraintes de mise en œuvre sur la cristallisation des polymères," *Matériaux & Techniques*, vol. 97, pp. 33–39, 2009.

[196] R. Fulchiron, E. Koscher, G. Poutot, D. Delaunay, and G. Régnier, "Analysis of the pressure effect on the crystallization kinetics of polypropylene : dilatometric measurements and thermal gradient modeling," *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 40, no. 3-4, pp. 297–314, 2001.

[197] J. V. Beck, B. Blackwell, and C. R. S. Clair Jr, *Inverse heat conduction : Ill-posed problems*. James Beck, 1985.

[198] 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*, p. 119042, 2022.

[199] A. Agazzi, V. Sobotka, R. LeGoff, and Y. Jarny, "Optimal cooling design in injection moulding process–a new approach based on morphological surfaces," *Applied Thermal Engineering*, vol. 52, no. 1, pp. 170–178, 2013.

[200] M. Jadal, J. Soto, and D. Delaunay, "Thermal conductivity evolution of a compressed expanded natural graphite–phase change material composite after thermal cycling," *Thermal Science and Engineering Progress*, vol. 28, p. 101047, 2022.

[201] X. Tardif, *Cristallisation et transferts thermiques dans un polymère thermoplastique semi-cristallin en refroidissement rapide sous pression*. PhD thesis, Nantes, 2012.

[202] W. Wang, J. M. Schultz, and B. S. Hsiao, "Dynamic study of crystallization-and melting-induced phase separation in peek/pekk blends," *Macromolecules*, vol. 30, no. 16, pp. 4544–4550, 1997.

[203] C. Choy, K. W. Kwok, W. Leung, and F. P. Lau, "Thermal conductivity of poly (ether ether ketone) and its short-fiber composites," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 32, no. 8, pp. 1389–1397, 1994.

[204] A. M. Díez-Pascual, M. Naffakh, C. Marco, G. Ellis, and M. A. Gómez-Fatou, "High-performance nanocomposites based on polyetherketones," *Progress in Materials Science*, vol. 57, no. 7, pp. 1106–1190, 2012.

[205] A. Levy, "Robust numerical resolution of nakamura crystallization kinetics," *International Journal of Theoretical and Applied Mathematics*, no. 4, p. 143, 2017.

[206] J. W. Thomas, *Numerical partial differential equations : finite difference methods*, vol. 22. Springer Science & Business Media, 2013.

[207] E. Isaacson and H. B. Keller, *Analysis of numerical methods*. Courier Corporation, 2012.

[208] C. Wielgosz, B. Peseux, and Y. Lecointe, *Formulations mathématiques et résolution numérique en mécanique*. PhD thesis, MTGC, 2004.

[209] Y. Jannot and C. Moyne, *Transferts thermiques : cours et 55 exercices corrigés*. 2016.

[210] A. Levy, "A novel physics node for nakamura crystallization kinetics," *Int. J. Numer. Methods Eng*, vol. 80, pp. 425–454, 2016.

[211] E. Ruffio, *Estimation de paramètres et de conditions limites thermiques en conduction instationnaire pour des matériaux anisotropes. Apport des algorithmes stochastiques à la conception optimale d'expérience.* PhD thesis, ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechique-Poitiers, 2011.

[212] D. Petit, *Techniques inverses et estimation de paramètres*. Ed. Techniques Ingénieur, 2008.

[213] H. W. Engl, M. Hanke, and A. Neubauer, *Regularization of inverse problems*, vol. 375. Springer Science & Business Media, 1996.

[214] Y. Jarny and D. Maillet, "Problèmes inverses et estimation de grandeurs en thermique, métrologie thermique et techniques inverses," *Ecole d'hiver Metti'99*, 1999.

[215] J. Hadamard, "Lectures on cauchy's problem in linear partial differential equations," *(No Title)*, 2016.

[216] H. R. Orlande, O. Fudym, D. Maillet, and R. M. Cotta, *Thermal measurements and inverse techniques*. CRC Press, 2011.

[217] G. Chouteau, *Bruit dans les mesures électriques*. Ed. Techniques Ingénieur, 1997.

[218] A. Rzhetsky and M. Nei, "Statistical properties of the ordinary least-squares, generalized least-squares, and minimum-evolution methods of phylogenetic inference," *Journal of molecular evolution*, vol. 35, pp. 367–375, 1992.

[219] H. A. Kiers, "Weighted least squares fitting using ordinary least squares algorithms," *Psychometrika*, vol. 62, pp. 251–266, 1997.

[220] M. Boutaous, N. Brahmia, and P. Bourgin, "Parametric study of the crystallization kinetics of a semi-crystalline polymer during cooling," *Comptes rendus mecanique*, vol. 338, no. 2, pp. 78–84, 2010.

[221] B. Pignon, X. Tardif, N. Lefèvre, V. Sobotka, N. Boyard, and D. Delaunay, "A new pvt device for high performance thermoplastics : Heat transfer analysis and crystallization kinetics identification," *Polymer Testing*, vol. 45, pp. 152–160, 2015.

[222] M. Sattari, A. Molazemhosseini, M. Naimi-Jamal, and A. Khavandi, "Nonisothermal crystallization behavior and mechanical properties of peek/scf/nano-sio2 composites," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 147, no. 3, pp. 942–953, 2014.

[223] J. V. Beck and K. J. Arnold, *Parameter estimation in engineering and science*. James Beck, 1977.

[224] D. Ucinski, *Optimal measurement methods for distributed parameter system identification*. CRC press, 2004.

[225] L. Pronzato and A. Pázman, "Design of experiments in nonlinear models," *Lecture notes in statistics*, vol. 212, no. 1, 2013.

[226] L. Ruthotto, J. Chung, and M. Chung, "Optimal experimental design for inverse problems with state constraints," *SIAM Journal on Scientific Computing*, vol. 40, no. 4, pp. B1080–B1100, 2018.

[227] H. Nahor, N. Scheerlinck, R. Verniest, J. De Baerdemaeker, and B. Nicolaı, "Optimal experimental design for the parameter estimation of conduction heated foods," *Journal of Food Engineering*, vol. 48, no. 2, pp. 109–119, 2001.

[228] F. Mzali, L. Sassi, A. Jemni, S. B. Nasrallah, and D. Petit, "Parameter estimation of orthotropic solids with uncertainty in the sensor position : Use of levenberg–marquardt and conjugate gradient methods," *High Temperatures-High Pressures*, vol. 36, no. 3, pp. 281–288, 2004.

[229] J. Kaipio and E. Somersalo, "Statistical and computational inverse problems," *Springer Science Businness Media*, Mar. 2006.

[230] J. Luo, K. Ying, and J. Bai, "Savitzky–golay smoothing and differentiation filter for even number data," *Signal processing*, vol. 85, no. 7, pp. 1429–1434, 2005.

[231] S.-J. Kim, K. Koh, M. Lustig, S. Boyd, and D. Gorinevsky, "An interior-point method for large-scale l_1-regularized least squares," *IEEE journal of selected topics in signal processing*, vol. 1, no. 4, pp. 606–617, 2007.

[232] C. G. Broyden, "The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 1. general considerations," *IMA Journal of Applied Mathematics*, vol. 6, no. 1, pp. 76–90, 1970.

[233] R. Fletcher, "A new approach to variable metric algorithms," *The computer journal*, vol. 13, no. 3, pp. 317–322, 1970.

[234] D. Goldfarb, "A family of variable-metric methods derived by variational means," *Mathematics of computation*, vol. 24, no. 109, pp. 23–26, 1970.

[235] D. F. Shanno, "Conditioning of quasi-newton methods for function minimization," *Mathematics of computation*, vol. 24, no. 111, pp. 647–656, 1970.

[236] G. Demoment, J. Idier, J.-F. Giovannelli, and A. Mohammad-Djafari, *Problèmes inverses en traitement du signal et de l'image*. Editions TI, 2001.

[237] J. Kaipio and E. Somersalo, *Statistical and computational inverse problems*, vol. 160. Springer Science & Business Media, 2006.

[238] T. Jurkowski, *Mise en oeuvre d'une méthode er=t realisation d'un appareillage de mesure de la conductivite thermique d'un polymere*. PhD thesis, Université de Nantes, 1993.

[239] B. Jallabert, *Etude du comportement sous pression mécanique uniaxiale de la cellulose et de l'amidon (natif et amorphe) : influence de la température et du taux d'hydratation*. PhD thesis, 2014.

[240] J. H. Dymond and R. Malhotra, "The tait equation : 100 years on," *International journal of thermophysics*, vol. 9, pp. 941–951, 1988.

[241] Tamman, "Zeitschrift für physikalische chemie," vol. 17, p. 620, 1895.

[242] C. A. Hieber, "Modeling/simulating the injection molding of isotactic polypropylene," *Polymer Engineering & Science*, vol. 42, no. 7, pp. 1387–1409, 2002.

[243] H. J. Lee, *THERMAL DIFFUSIVITY IN LAYERED AND DISPERSED COMPOSITES*. Purdue University, 1975.

[244] M. M. Farooq, W. Giedt, and N. Araki, "Thermal diffusivity of liquids determined by flash heating of a three-layered cell," *International Journal of Thermophysics*, vol. 2, pp. 39–54, 1981.

[245] M. Keating and C. McLaren, "Thermal conductivity of polymer melts," *Thermochimica Acta*, vol. 166, pp. 69–76, 1990.

[246] C. Yen, H. Tseng, Y. Wang, and K.-H. Hsieh, "Thermal conductivity of glass fiber reinforced polypropylene under high pressure," *Journal of applied polymer science*, vol. 42, no. 5, pp. 1179–1184, 1991.

[247] N. Sombatsompop and A. Wood, "Measurement of thermal conductivity of polymers using an improved lee's disc apparatus," *Polymer Testing*, vol. 16, no. 3, pp. 203–223, 1997.

[248] X. Zhang, W. Hendro, M. Fujii, T. Tomimura, and N. Imaishi, "Measurements of the thermal conductivity and thermal diffusivity of polymer melts with the short-hot-wire method," *International journal of thermophysics*, vol. 23, pp. 1077–1090, 2002.

[249] P. Kaner, C. Ruiz-Orta, E. Boz, K. B. Wagener, M. Tasaki, K. Tashiro, and R. G. Alamo, "Kinetic control of chlorine packing in crystals of a precisely substituted polyethylene. toward advanced polyolefin materials," *Macromolecules*, vol. 47, no. 1, pp. 236–245, 2014.

[250] C. Schick, R. Androsch, and J. Schmelzer, "Homogeneous crystal nucleation in polymers," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 29, no. 45, p. 453002, 2017.

[251] A. Patti and D. Acierno, "Thermal conductivity of polypropylene-based materials," *Polypropylene—Polymerization And Characterization Of Mechanical And Thermal Properties*, 2020.

[252] W. Little, "The transport of heat between dissimilar solids at low temperatures," *Canadian Journal of Physics*, vol. 37, no. 3, pp. 334–349, 1959.

[253] M. F. Modest, S. Mazumder, M. Modest, and S. Mazumder, "Fundamentals of thermal radiation," *Radiative heat transfer*, vol. 1, pp. 1–29, 2003.

[254] J. Teh, "Structure and properties of polyethylene–polypropylene blend," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 28, no. 2, pp. 605–618, 1983.

[255] C. Zhang, Y. Shangguan, R. Chen, Y. Wu, F. Chen, Q. Zheng, and G. Hu, "Morphology, microstructure and compatibility of impact polypropylene copolymer," *Polymer*, vol. 51, no. 21, pp. 4969–4977, 2010.

[256] J. C. Won, R. Fulchiron, A. Douillard, B. Chabert, J. Varlet, and D. Chomier, "Effect of the pressure on the crystallization behavior of polyamide 66," *Journal of applied polymer science*, vol. 80, no. 7, pp. 1021–1029, 2001.

[257] X. Zhang and M. Fujii, "Measurements of the thermal conductivity and thermal diffusivity of polymers," *Polymer Engineering & Science*, vol. 43, no. 11, pp. 1755–1764, 2003.

[258] K. Watanabe, T. Suzuki, Y. Masubuchi, T. Taniguchi, J. Takimoto, and K. Koyama, "Crystallization kinetics of polypropylene under high pressure and steady shear flow," *Polymer*, vol. 44, no. 19, pp. 5843–5849, 2003.

[259] E. Koscher and R. Fulchiron, "Influence of shear on polypropylene crystallization : morphology development and kinetics," *Polymer*, vol. 43, no. 25, pp. 6931–6942, 2002.

[260] F. De Santis, R. Pantani, and G. Titomanlio, "Effect of shear flow on spherulitic growth and nucleation rates of polypropylene," *Polymer*, vol. 90, pp. 102–110, 2016.

[261] J. Schawe, "Practical aspects of the flash dsc 1 : Sample preparation for measurements of polymers," *Mettler Toledo Thermal Analysis UserCom*, vol. 36, pp. 17–24, 2012.

[262] 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.

[263] J. M. Escleine, B. Monasse, E. Wey, and J. M. Haudin, "Influence of specimen thickness on isothermal crystallization kinetics. a theoretical analysis," *Colloid and Polymer Science*, vol. 262, pp. 366–373, 1984.

[264] F. M. Mirabella J., "Impact polypropylene copolymers : fractionation and structural characterization," *Polymer*, vol. 34, no. 8, pp. 1729–1735, 1993.

[265] J. Schawe, "Analysis of non-isothermal crystallization during cooling and reorganization during heating of isotactic polypropylene by fast scanning dsc," *Thermochimica acta*, vol. 603, pp. 85–93, 2015.

[266] X. Tardif, B. Pignon, N. Boyard, J. W. P. Schmelzer, V. Sobotka, D. Delaunay, and C. Schick, "Experimental study of crystallization of polyetheretherketone (peek) over a large temperature range using a nano-calorimeter," *Polymer Testing*, vol. 36, pp. 10–19, 2014.

[267] F. Binsbergen and B. De Lange, "Morphology of polypropylene crystallized from the melt," *Polymer*, vol. 9, pp. 23–40, 1968.

[268] B. Monasse and J. Haudin, "Effect of random copolymerization on growth transition and morphology change in polypropylene," *Colloid and Polymer Science*, vol. 266, pp. 679–687, 1988.

[269] B. Monasse and J. Haudin, "Growth transition and morphology change in polypropylene," *Colloid and Polymer Science*, vol. 263, pp. 822–831, 1985.

Titre : Identification de la conductivité thermique de matériaux polymères et composites en cours de transformation

Mots clés : Polymères thermoplastiques semi-cristallins, Cristallisation, Caractérisation thermophysique, Méthode inverse, Optimisation

Résumé : La cristallisation des polymères thermoplastiques est un phénomène important pour les procédés de fabrication. Une estimation précise du comportement thermique du polymère durant son changement de phase exige une connaissance exacte des propriétés thermophysiques. Actuellement, ces propriétés sont facilement mesurables à l'état solide mais elles sont moins maîtrisées à l'état liquide et elles ne sont pas du tout maîtrisées en cours de transformation. C'est pour cette raison que la loi de mélange est utilisée pour modéliser l'évolution des propriétés thermophysiques en fonction du degré de transformation de la matière. Il est thermiquement correct de modéliser l'évolution de la capacité thermique volumique par une loi de mélange, mais ce n'est pas le cas pour la conductivité thermique, qui n'est pas une propriété extensive. L'objectif principal de cette thèse est délaborer une méthode inverse dédiée à l'estimation de la variation de la conductivité thermique, en fonction de la température et de la cristallinité relative, sans imposer au préalabale un profil d'évolution. Ainsi, le banc expérimental développé permet de mesurer l'évolution de la température dans la matière durant sa cristallisation. Un modèle numérique est associé au montage expérimental et un algorithme d'optimisation hybride combinant l'algorithme génétique avec la méthode du point-intérieur est adopté. Les évolutions de conductivité thermique issues de la méthode d'identification sont comparées avec la loi de mélange pour vérifier la fiabilité de cette dernière.

Title : Identification of the thermal conductivity of polymer and composite materials during their transformation

Keywords : Semi-crystalline thermoplastic polymers, Crystallization, Thermophysical characterization, Inverse method, Optimization

Abstract : The crystallization of thermoplastic polymers is an important phenomenon in the manufacturing processes. A precise estimation of the thermal behavior of a polymer during its transformation requires the exact knowledge of its thermophysical properties. Nowadays, these properties are easily measurable in the solid states however they are less mastered in the liquid state and not mastered at all during transformation. Therefore, the mixing law is frequently used to model the evolution of the thermophysical properties function of the degree of transformation of the material. It is thermally correct to describe the variation of the volumetric heat capacity with the help of the mixing law, nevertheless this is not the case for the thermal conductivity, which is not an extensive property. The main objective of this thesis is to establish an inverse method dedicated for the identification of the thermal conductivity variation, function of temperature and relative crystallinity, without imposing beforehand an evolutionary profile. An experimental bench capable of measuring the temperature evolution within a polymer undergoing crystallization is developed. A numerical model is associated to the experimental setup and a hybrid optimization algorithm combining the genetic algorithm with the interior-point method is adopted. The obtained thermal conductivity evolutions are compared with the mixing law to evaluate its reliability of the latter.