



**HAL**  
open science

## Identification de la conductivité thermique des polymères semi-cristallins en cours de transformation

Rita Moussallem, Elissa El Rassy, Jalal Faraj, Nicolas Lefevre, Jean Luc Bailleul

► **To cite this version:**

Rita Moussallem, Elissa El Rassy, Jalal Faraj, Nicolas Lefevre, Jean Luc Bailleul. Identification de la conductivité thermique des polymères semi-cristallins en cours de transformation. 32ième Congrès Français de Thermique, Jun 2024, Strasbourg, France. hal-04746570

**HAL Id: hal-04746570**

**<https://hal.science/hal-04746570v1>**

Submitted on 21 Oct 2024

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

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

# Identification de la conductivité thermique des polymères semi-cristallins en cours de transformation

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

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

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

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

**Résumé** - Ce travail de recherche a pour objectif d'élaborer une méthode inverse dédiée à l'identification de la conductivité thermique d'un polymère en cours de transformation. L'estimation repose principalement sur un modèle numérique développé en différences finies et d'un algorithme d'optimisation hybride combinant une méthode stochastique avec une méthode déterministe. Les mesures expérimentales sont réalisées à l'aide d'un moule instrumenté apte à mesurer l'évolution de la température d'un polymère durant son changement de phase. Les résultats de la méthode inverse permettent de décrire la variation de la conductivité thermique en fonction de deux champs couplés qui sont la température et le degré de transformation.

## Nomenclature

$T$	Température, K	<i>Symboles grecs</i>	
$K$	Coefficient de Nakamura, $s^{-n}$	$\alpha$	Cristallinité Relative
$x$	Épaisseur, m	$\lambda$	Conductivité thermique, W/(m.K)
$a$	Diffusivité thermique, $m^2/s$	$\rho$	Masse volumique, $kg/m^3$
$C_p$	Chaleur spécifique, J/(kg.K)	<i>Indices et exposants</i>	
$\Delta H$	Enthalpie de cristallisation, J/kg	$n$	Exposant d'Avrami
PVT	Pression Volume Température	$Nak$	Nakamura
PP	Polypropylène		

## 1. Introduction

Les matériaux polymères sont largement utilisés dans la production industrielle et le nombre impressionnant de leurs usages est aussi vaste que leur diversité. Ils constituent l'essence d'une multitude de production grâce à leur polyvalence ainsi qu'à leurs amples gammes de caractéristiques. Les procédés principaux de fabrication sont l'injection et l'extrusion durant lesquels les thermoplastiques subissent plusieurs changements de phase [1]. Une estimation exacte des transferts thermiques ayant lieu durant les transformations est cruciale pour contrôler la qualité 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 [2]. 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 masse volumique. En réalité, ces propriétés sont facilement identifiables à l'état solide mais leurs mesures sont moins maîtrisées à l'état liquide (pour les polymères semi-cristallins) et elles ne sont pas du tout maîtrisées en cours de transformation.

Dans ce contexte, la caractérisation thermique des polymères est essentiellement concentrée sur la dépendance en température des propriétés thermophysiques. Les techniques de mesure et d'identification actuelles sont restreintes à un état d'un polymère semi-cristallin et non pas durant sa transition d'un état à l'autre [3]. L'évolution complexe des propriétés thermophysiques en fonction des deux champs couplés que sont la température et le degré de transformation n'a pas, à ce jour, été questionnée. Les méthodes inverses en conduction thermique ont visé à estimer les propriétés thermophysiques inconnues de plusieurs types de matériaux. La résolution du problème inverse conduit à la minimisation de l'écart entre les mesures expérimentales et les signaux synthétiques issus d'un modèle numérique ou analytique. De cette façon, les propriétés thermophysiques de matériaux anisotropes ont été déterminés par l'intermédiaire d'une méthode inverse [4] [5]. Quelques études ont identifié l'évolution linéaire des propriétés en résolvant le problème en régime permanent [6] alors que d'autres ont examiné la variation de la conductivité thermique en fonction de la température en régime transitoire [7] [8]. La conductivité thermique d'un thermoplastique a ainsi été identifiée à l'état amorphe et solide donc en dehors des phases de fusion et de cristallisation.

En outre, beaucoup d'auteurs ont recours à une loi de mélange pour modéliser l'évolution des propriétés thermophysiques en fonction de la température et de la cristallinité relative [9]. D'un point de vue théorique, il est correct de modéliser la capacité thermique et la masse volumique par une loi de mélange (grandeurs extensives). Cependant, cette loi est inappropriée pour la conductivité thermique qui n'est pas une grandeur extensive.

L'objectif principal de cette étude est d'établir une méthode inverse dédiée à l'estimation de la conductivité thermique en fonction de la température et de la cristallinité relative sans imposer au préalable un profil d'évolution. Pour cette raison, un modèle numérique apte à simuler le comportement thermique d'un polymère durant sa transformation est développé. Un algorithme d'optimisation hybride combinant une méthode stochastique avec une méthode déterministe est adopté pour résoudre le problème inverse. Les mesures expérimentales de la température sont réalisées à l'aide d'un moule instrumenté monté sur une presse pneumatique équipée d'un système de chauffage et de refroidissement. La méthode inverse est appliquée sur une matrice polypropylène dont la cinétique de cristallisation et la dépendance thermique de sa capacité thermique et de sa masse volumique ont été préalablement caractérisées. Les conductivités thermiques identifiées pour une multitude de combinaisons de la température et de la cristallinité relative sont comparées avec la loi de mélange pour évaluer le biais qu'elle induit.

## 2. Méthode inverse

### 2.1. Modèle numérique

La méthode inverse établie consiste à estimer les paramètres inconnus qui minimisent l'écart entre le profil de température expérimentalement mesuré et celui numériquement calculé. L'évolution de la température d'un polymère durant sa transformation est simulée à l'aide d'un modèle en différences finies. Le problème de conduction unidirectionnel est discrétisé en adoptant le schéma de Crank-Nicholson [10]. L'équation de chaleur unidimensionnelle, qui modélise le comportement thermique du polymère, est couplée avec le flux exothermique libéré en cours de cristallisation. Le problème est alors décrit par les équations suivantes :

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

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

avec  $\Delta H$  l'enthalpie de cristallisation,  $K_{Nak}(T)$  le coefficient de Nakamura dépendant de la température et  $n$  l'exposant d'Avrami.

Les conditions aux limites considérant les refroidissements imposés sur les deux surfaces inférieure et supérieure sont écrites sous les formes suivantes :

$$T(x = 0, t) = T_1(t) \quad \forall t > 0 \quad (3)$$

$$T(x = e, t) = T_2(t) \quad \forall t > 0 \quad (4)$$

Les conditions initiales du problème thermique sont les suivantes :

$$T(x, t = 0) = T_{Initiale} \quad \forall x \in [0; e] \quad (5)$$

$$\alpha(x, t = 0) = 0 \quad \forall x \in [0; e] \quad (6)$$

## 2.2. Les inconnus du problème thermique

La résolution du problème inverse a pour but d'identifier la conductivité thermique en fonction de la température et de la cristallinité relative. Ainsi, les conductivités thermiques correspondantes aux combinaisons possibles de température et de cristallinité relative sont regroupées dans la matrice suivante :

$$\begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 & T_2 & T_3 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & T_l \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \lambda_{1l} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \lambda_{2l-1} & \lambda_{2l} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \lambda_{m1} & \lambda_{m2} & \dots & \dots & \dots & \dots & \lambda_{ml-1} & \lambda_{ml} \end{pmatrix} \quad (7)$$

La matrice est définie par  $l$  niveaux de température et  $m$  niveaux de cristallinité relative. Pour chaque pas de temps et d'espace, la conductivité thermique est calculée par double interpolation linéaire en fonction de  $T$  et  $\alpha$ .

D'autre part, le polymère à l'état amorphe et à l'état solide possède une cristallinité relative fixe :  $\alpha = 0$  et  $\alpha = 1$  respectivement. La conductivité thermique du polymère liquide et solide est alors uniquement dépendante de la température. Elle est ainsi calculée par interpolation linéaire en fonction de la température.

On note que le problème thermique risque d'être sur-dimensionné étant donné que la matrice de conductivité ne peut être entièrement identifiée par une seule mesure expérimentale menée à une vitesse de refroidissement donnée. La cristallinité relative  $\alpha$ , comprise entre 0 et 1, est associée à des niveaux de température selon la cinétique de cristallisation [11] [12]. Les conductivités identifiables sont alors uniquement celles qui interviennent dans le calcul numérique. Une étude de sensibilité est ainsi effectuée pour déterminer l'ensemble des paramètres auxquels la température est sensible et évaluer les corrélations existantes entre eux.

## 2.3. Fonction objectif

La résolution du problème inverse est basée sur la minimisation d'une fonction objectif représentative de l'écart entre les mesures expérimentales et les résultats numériques. La fonction objectif est décrite par l'équation suivante :

$$J = \frac{1}{t} \sqrt{\sum_{i=1}^t (T_{i,Experimental}(\lambda) - T_{i,Numerical}(\lambda))^2} \quad (8)$$

avec  $t$  le nombre de pas de temps et  $\lambda$  l'ensemble des conductivités thermiques à identifier.

## 2.4. Algorithme d'optimisation

L'algorithme d'optimisation permet d'ajuster l'ensemble des paramètres inconnus jusqu'à ce que la fonction objectif satisfasse un critère prédéfini. L'identification de la conductivité thermique est réalisée à l'aide d'un algorithme hybride couplant une méthode stochastique avec une méthode déterministe. L'algorithme génétique, inspirée de la théorie d'évolution de Darwin [13], est capable de traiter le problème complexe et non-linéaire. Il contribue à la convergence vers un minimum global et son aspect stochastique évite d'être piégé dans un minimum local. Les valeurs identifiées par l'algorithme génétique sont à la suite implémentées en tant que valeurs initiales dans la méthode du point intérieur [14]. La robustesse et la fiabilité de l'algorithme d'identification ont été vérifiées dans une étude précédente, à l'aide de signaux numériques auxquels un bruit synthétique a été ajouté [10].

## 3. Mesures expérimentales

### 3.1. Matériau

Le matériau considéré pour cette étude est un polypropylène copolymère, Sabic PP 48M10. Une estimation précise de la conductivité thermique nécessite une connaissance exacte des autres paramètres du problème thermique. Ainsi, la dépendance thermique du volume spécifique  $v$  a été mesurée par un dispositif PVT [8], la chaleur spécifique  $C_p$  et la cinétique de cristallisation  $K_{Nak}(T)$  ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage.

### 3.2. Description du moule instrumenté

La méthode d'identification est basée sur des mesures expérimentales reflétant le comportement thermique du polymère en cours de transformation. Un dispositif expérimental composé d'un moule instrumenté, monté sur une presse pneumatique, a alors été développé. Le moule, représenté sur la Figure 1, 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 3 micro-thermocouples de type  $K$  et de diamètre 80  $\mu m$  peuvent être tendus à différentes hauteurs. Les thermocouples sont séparés d'une distance de 1,5 mm avec une incertitude sur leurs positions de 5,5  $\mu m$ . La partie mobile comporte un système de refroidissement réalisé par circulation d'eau ou d'air au dessus de la cavité moulante. 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 est elle même équipée d'un système de chauffage et de refroidissement (Figure 2). 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.

### 3.3. Protocole expérimental et mesures

Après avoir tendu les thermocouples et monté le moule sur la presse, 25 g de granulés de polypropylène sont placés dans la cavité moulante. Dans un premier temps, les granulés sont fondus à une température de 190 °C et sous pression atmosphérique. Après la fusion complète du matériel, le moule est fermé et l'acquisition de température est démarrée. Une pression constant de 0,8 MPa est appliquée afin d'assurer le contact entre la partie supérieure et la matière durant les cycles de chauffage et de refroidissement. Les réponses des thermocouples sont enregistrées à l'aide d'un système d'acquisition permettant d'acquérir simultanément les températures des

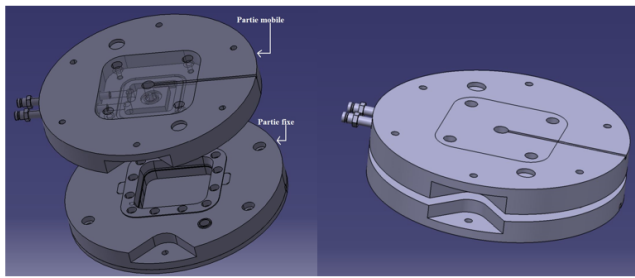


Figure 1 : Vue tridimensionnelle du moule ouvert et fermé

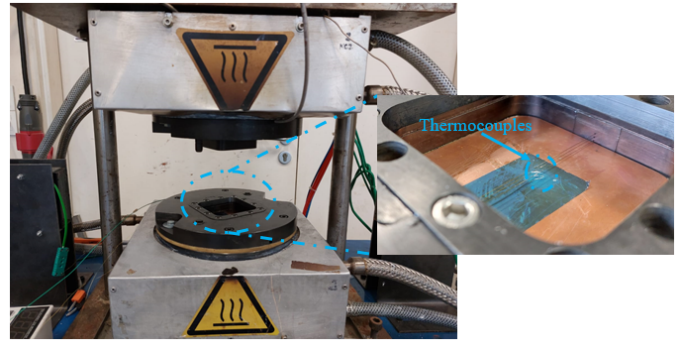


Figure 2 : Moule monté sur la presse pneumatique

thermocouples à une fréquence de 10  $Hz$ .

La précision du système d'acquisition et du montage expérimental est vérifiée par évaluation de la répétabilité et de la reproductibilité des mesures. La répétabilité a été examinée par répétition des mesures sur la même pièce moulée, en utilisant les mêmes instruments de mesure et sans changer aucune condition expérimentale. En outre, la reproductibilité est testée en répétant le même protocole expérimental sur une pièce différente de polypropylène. Les mesures acquises sont alors comparées et les profils de température enregistrés sont répétables et reproductibles.

Par ailleurs, l'étape fondamentale du développement du moule est de garantir un transfert de chaleur unidirectionnel dans l'épaisseur de la matière. Deux configurations du moule ont été alors comparées à l'aide du logiciel d'éléments finis Comsol Multiphysics. Les modèles tridimensionnels sont identiques et diffèrent uniquement au niveau des conditions aux limites. La première configuration est unidirectionnelle car une condition de Dirichlet est appliquée sur ses faces supérieure et inférieure alors que les surfaces latérales sont adiabatiques. La deuxième configuration est tridirectionnelle étant donné qu'une condition de Dirichlet est appliquée sur toutes ses surfaces. Les profils de température aux niveaux de différents points de l'épaisseur sont simulés et la différence maximale de température est de 3,5  $K$  dans les angles, et n'excède pas 0,03  $K$  sur l'axe de la pièce où sont disposés les thermocouples. Par conséquent, le transfert thermique est considéré unidirectionnel conformément au modèle numérique.

Une fois les mesures achevées, la pièce moulée est retirée du moule et coupée selon la direction perpendiculaire aux thermocouples. Les positions des thermocouples dans l'épaisseur sont ainsi localisées par microscopie optique.

#### 4. Résultats et discussion

L'ensemble des mesures de température ainsi que les propriétés thermophysiques et la cinétique de cristallisation sont implémentées dans la méthode inverse afin d'identifier les paramètres inconnus. Le polymère fondu a été refroidi par circulation d'eau dans les plateaux de la presse. Aucun cycle de refroidissement n'a été imposé dans la partie mobile du moule dans le but de réaliser la cristallisation à faible vitesse. Les évolutions de température mesurées par les thermocouples du haut et du bas sont considérées comme conditions aux limites alors que le thermocouple du centre est utilisé pour calculer la fonction objectif. Les résultats issus de la méthode inverse décrivent l'évolution de la conductivité thermique en phase amorphe, solide et en cours de cristallisation comme représenté sur la Figure 3. Les valeurs estimées en phases

solide et liquide sont comparées avec les conductivités déterminées à l'aide de la méthode flash [15]. Il est rappelé que cette technique non intrusive permet de caractériser la diffusivité thermique qui est liée aux autres propriétés thermophysiques par la relation suivante :  $a = \frac{\lambda}{\rho C_p}$ . Les conductivités thermiques identifiées en phase amorphe (fondue) sont en bon accord avec celles de la méthode flash. Cependant, les conductivités thermiques du polymère solide sont surestimées, dues au faible gradient thermique indiquant la faible sensibilité de la température par rapport aux paramètres inconnus. On note que la valeur moyenne du gradient de température est autour de  $2 \text{ K/mm}$  à l'état solide alors qu'elle atteint  $6 \text{ K/mm}$  à l'état amorphe.

L'évolution de la conductivité obtenue en cours de cristallisation est comparée avec la loi de mélange (Figure 4). On remarque que les conductivités identifiées n'évoluent pas linéairement en fonction de la température et de la cristallinité relative. Les résultats obtenus sont évalués par l'intermédiaire des résidus de température calculés pour trois cas différents comme montré sur la Figure 5. Les conductivités thermiques estimées par la méthode inverse reproduisent avec une précision remarquable le profil de température expérimentalement enregistré. En effet, l'écart de température est bien centré et possède un écart-type de  $0,05 \text{ }^\circ\text{C}$ , sachant que l'écart-type du bruit expérimental est de  $0,025 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les conductivités thermiques du second et du troisième cas sont calculées à l'aide de la loi de mélange en ayant recours aux valeurs identifiées en phases solide et liquide et les valeurs mesurées par la méthode flash, respectivement. Les profils de température ainsi générés ne sont pas aussi adéquats que dans le premier cas, compte tenu des résidus qui ont radicalement augmenté. L'intérêt d'appliquer la loi de mélange avec des valeurs différentes est d'évaluer sa fiabilité en s'affranchissant des possibles estimations inexactes de la méthode inverse. Comme observé, les résultats de la phase solide ne sont pas en accord avec les valeurs issues de la méthode flash. Néanmoins, il est conclu que l'évolution de la conductivité thermique durant la cristallisation d'un polymère ne peut être représentée par la loi de mélange classique. Cette constatation souligne le fait que la conductivité thermique n'est pas une propriété extensive et n'est pas linéairement dépendante du degré de transformation.

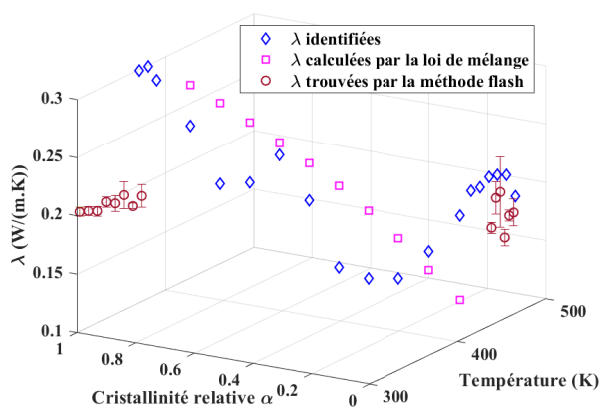


Figure 3 : Comparaison entre les valeurs de conductivité thermique identifiées, les valeurs calculées par la loi de mélange et les valeurs trouvées par la méthode flash

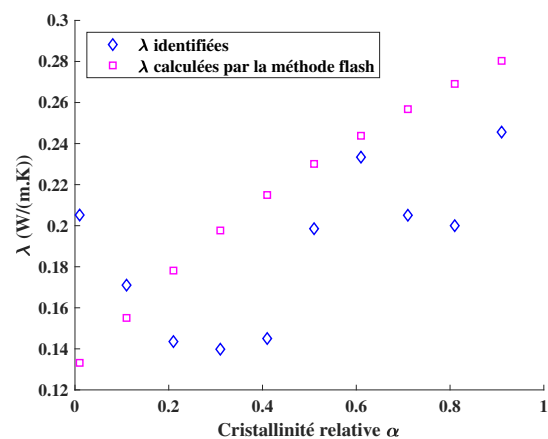


Figure 4 : Comparaison entre les valeurs de conductivité thermique identifiées et les valeurs calculées par la loi de mélange en fonction de la cristallinité relative

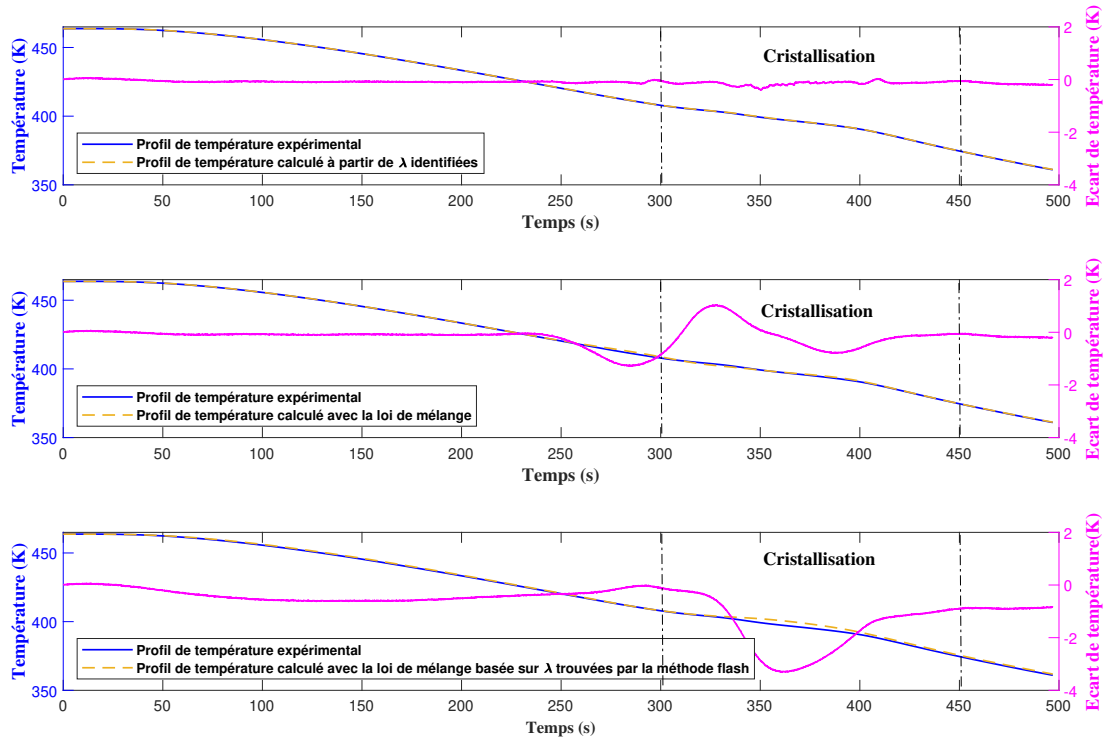


Figure 5 : Comparaison du profil de température mesuré avec chacun des profils calculé à l'aide des conductivités thermiques identifiées, la loi de mélange basée sur les valeurs identifiées en phase solide et liquide et la loi de mélange basée sur les valeurs issues de la méthode flash

## 5. Conclusion

Une méthode d'estimation de l'évolution de la conductivité thermique d'un polymère durant sa transformation est présentée et validée expérimentalement. Les paramètres inconnus du problème thermique sont identifiés par minimisation de la différence entre les mesures expérimentales et les résultats numériques. L'évolution de la température d'un polymère qui subit une transformation est enregistrée à l'aide d'un moule instrumenté. Le moule est monté sur une presse pneumatique équipée d'un système de chauffage et de refroidissement. La méthode inverse est appliquée sur un polypropylène dont les propriétés thermophysiques et la cinétique de cristallisation ont été caractérisées au préalable. Les résultats issus de la méthode inverse correspondent aux conductivités thermiques du polymère en phase solide, liquide et en cours de cristallisation. Les valeurs identifiées en phases solide et liquide sont comparées avec les valeurs expérimentales trouvées par la méthode flash. On retrouve que les conductivités thermiques du polymère amorphe sont estimées avec précision contrairement aux conductivités du polymère solide. Le profil d'évolution identifié en fonction de la température et de la cristallinité relative est comparé avec la loi de mélange. Il est observé que les conductivités thermiques identifiées n'évoluent pas linéairement et reproduisent les évolutions de la température mesurée plus précisément que la loi de mélange. L'étape suivante consistera à appliquer la méthode inverse pour plusieurs vitesses de refroidissement afin d'élargir le domaine de cristallisation. En



effet, varier la vitesse de refroidissement contribue à identifier des conductivités thermiques correspondantes à plusieurs combinaisons de température et de cristallinité relative. L'analyse physique des évolutions de conductivité identifiées constituera une réelle plus-value scientifique.

## Références

- [1] J. Vlachopoulos and D. Strutt. Polymer processing. *Materials science and technology*, 19(9) :1161–1169, 2003.
- [2] D. G. Baird and D. I. Collias. *Polymer processing : principles and design*. John Wiley & Sons, 2014.
- [3] Y. K. Godovsky. *Thermophysical properties of polymers*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [4] E. El Rassy, Y. Billaud, and D. Saury. Simultaneous and direct identification of thermo-physical properties for orthotropic materials. *Measurement*, 135 :199–212, 2019.
- [5] S. Tarasovs and A. Aniskevich. Identification of the anisotropic thermal conductivity by an inverse solution using the transient plane source method. *Measurement*, 206 :112252, 2023.
- [6] F. Mohebbi, M. Sellier, and T. Rabczuk. Estimation of linearly temperature-dependent thermal conductivity using an inverse analysis. *International Journal of Thermal Sciences*, 117 :68–76, 2017.
- [7] R. Le Goff, D. Delaunay, N. Boyard, Y. Jarny, T. Jurkowski, and R. Deterre. On-line temperature measurements for polymer thermal conductivity estimation under injection molding conditions. *International Journal of heat and mass transfer*, 52(5-6) :1443–1450, 2009.
- [8] X. Tardif, A. Agazzi, V. Sobotka, N. Boyard, Y. Jarny, and D. Delaunay. A multifunctional device to determine specific volume, thermal conductivity and crystallization kinetics of semi-crystalline polymers. *Polymer testing*, 31(6) :819–827, 2012.
- [9] 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*, 48(25-26) :5417–5430, 2005.
- [10] R. Moussallem, E. El Rassy, J. Faraj, and J.-L. Bailleul. Identification of the thermo-physical properties of polymer and composite materials during their transformation. In *International Heat Transfer Conference Digital Library*. Begel House Inc., 2023.
- [11] K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, and T. Amano. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. i. relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 16(5) :1077–1091, 1972.
- [12] K. Nakamura, K. Katayama, and T. Amano. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. ii. consideration of the isokinetic condition. *Journal of Applied Polymer Science*, 17(4) :1031–1041, 1973.
- [13] J. H. Holland. Genetic algorithms. *Scientific american*, 267(1) :66–73, 1992.
- [14] R. H. Byrd, J. C. Gilbert, and J. Nocedal. A trust region method based on interior point techniques for nonlinear programming. *Mathematical programming*, 89 :149–185, 2000.
- [15] J. Cape and G.W. Lehman. Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity. *Journal of applied physics*, 34(7) :1909–1913, 1963.