

1. Principe d'équivalence temps- température

Le principe d'équivalence temps-température (PETT) , énonce que le comportement d'un matériau visco-élastique sollicité à température élevée pendant des temps courts est comparable à celui du même matériau sollicité à basse température et pendant des temps plus longs.

1.1. Concept fondamental

Les polymères sont des matériaux **viscoélastiques**. Leur réponse dépend de la mobilité des chaînes moléculaires.

- **Chauffer** le matériau accélère les mouvements moléculaires (diminue la viscosité).
- **Augmenter le temps** d'application de la contrainte (ou réduire la fréquence) permet également aux chaînes de se réorganiser.

Ainsi, on peut "simuler" le vieillissement ou le fluage d'un plastique sur 15 ans en effectuant des tests accélérés à des températures plus élevées.

1.2.La loi de Williams-Landel-Ferry (WLF)

Pour exploiter cette équivalence, on utilise un **facteur de glissement** (a_T). La relation la plus célèbre pour les polymères amorphes au-dessus de leur T_g .

$$\text{Log}(a_T) = \frac{-C_1(T - T_{\text{ref}})}{C_2 + (T - T_{\text{ref}})}$$

T_{ref} : température de référence (souvent T_g) en kelvin.

C_1 et C_2 : Constantes empiriques dépendant du matériau, elles décrivent comment la viscosité et volume libre du polymère évoluent au dessus de T_g .

C1 (Paramètre de volume libre) : Elle est liée à l'inverse de la fraction de volume libre à T_g . Plus C_1 est élevé, plus la viscosité chute brutalement dès qu'on dépasse T_g . Elle représente l'amplitude maximale de la variation des propriétés

C2 (paramètre de la température critique)

Une température théorique située environ 50 K en dessous de T_g où tout mouvement moléculaire serait totalement gelé. C_2 représente l'écart de température nécessaire pour observer un changement significatif de mobilité.

Tableau 1. Quelques valeurs de T_g , C_1 et C_2 de certains polymères.

Polymères	$T_g(^{\circ}\text{C})$	C_1	$C_2 (\text{k})$
Valeurs universelles	--	17.4	51.6
Caoutchouc naturel	-72	16.4	53.6
Polystyrène (Ps)	+100	14.5	50.4
Polyuréthane (élastomère)	-35	15.6	48.0
PVC	+80	16.2	55.0

1.2.1. Relation de a_T en fonction du temps, fréquence et de la viscosité

▪ Relation avec la température

Pour un processus de relaxation, le temps nécessaire pour atteindre un certain état à une température Test lié au temps à la température de référence Tref par :

$$a_T = \frac{t}{t_{ref}}$$

Une augmentation de la température ($T > T_{ref}$) réduit le temps de relaxation.

▪ Relation avec la fréquence

En rhéologie dynamique (DMA) la fréquence f est l'inverse du temps.

$$a_T = \frac{t}{t_{ref}} = \frac{\frac{1}{f}}{\frac{1}{f_{ref}}} = \frac{f_{ref}}{f}$$

▪ Relation avec la viscosité

$$a_T = \frac{\eta}{\eta_{ref}}$$

1.2.2. Applications concrètes

- **Dimensionnement** : Prédire si une pièce en plastique va se déformer sous son propre poids après 20 ans (fluage).
- **Pneumatiques** : Optimiser l'adhérence (haute fréquence/basse température) et la résistance au roulement des pneus.
- **Isolation** : Garantir la tenue des gaines de câbles électriques sur plusieurs décennies.

2. Domaine d'application

Le modèle est spécifiquement conçu pour les polymères amorphes dans une plage de température allant de **Tg jusqu'à environ Tg+100 K**.

2.1.Équation d'Arrhenius

Pour les polymères de bas poids moléculaire, la dépendance à la température de la viscosité peut être décrite par une équation d'Arrhenius de la forme :

$$\eta = e^{\frac{-E}{R.T}}$$

Où T est la température absolue, R la constante des gaz parfaits, A la constante du matériau et E l'énergie d'activation .

La connaissance des deux paramètres dépendants A et E permet de prédire la viscosité à n'importe quelle température. Pour de nombreux polymères fondus, une courbe droite ne peut être tracée que pour un écart de température approximatif de 50°C.

