

---

## ESSENTIEL OR 07

---

Les macromolécules sont des molécules de très grande masse molaire. Elles sont obtenues par réactions entre des molécules plus petites, ce qui confère aux macromolécules une certaine régularité. Si les petites molécules de départ sont toutes identiques la macromolécule peut être décrite par une unité de répétition.

Un polymère est un matériau constitué d'un ensemble de macromolécules. Celles-ci ne possèdent pas toutes le même nombre d'unité de répétition, du fait d'une répartition statistique lors de leur synthèse. On définit alors :

- la masse molaire moyenne en nombre :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i \times M_i}{\sum_i N_i}$$

( $N_i$  représente le nombre de macromolécules de masse molaire  $M_i$ )

- la masse molaire moyenne en masse :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i (N_i M_i \times M_i)}{\sum_i N_i M_i}$$

L'indice de polymolécularité  $IP$  permet de caractériser la dispersion des longueurs de chaîne :

$$IP = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

$IP = 1$  si toutes les macromolécules sont de même longueur (donc de même masse molaire),  $IP > 1$  sinon (en pratique  $1 < IP < 2$ ). Plus l'indice est élevé, plus la courbe de distribution est élargie.

Du fait des longueurs élevées des macromolécules, leur organisation spatiale est moins régulière que pour les petites molécules organiques. En particulier il est impossible d'obtenir un matériau parfaitement cristallisé. A l'état solide les polymères sont donc amorphes ou semi-cristallins. Lorsqu'ils sont chauffés, il n'est pas observé de transition directe vers un état liquide usuel, mais plutôt l'apparition d'un liquide visqueux ou d'un caoutchouc déformable, selon la masse molaire. La température associée est appelée température de transition vitreuse  $T_g$ , qui dépend de l'histoire de l'échantillon. Dans le cas d'un polymère semi-cristallin s'ajoute le phénomène de fusion des domaines cristallins, à une température  $T_f$  supérieure à la température de transition vitreuse.

Les matériaux polymères sont également étudiés pour leurs propriétés mécaniques. On mesure le module d'Young  $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$  de l'échantillon, avec  $\sigma$  la contrainte (force par unité de surface transverse) et  $\varepsilon$  l'allongement relatif. Le module d'Young correspond à la pente du domaine élastique (proportionnalité) du diagramme de traction de l'échantillon. Pour un polymère amorphe le module d'Young diminue fortement à la température de transition vitreuse. Dans le cas d'un polymère semi-cristallin un deuxième saut apparaît à la température de fusion.