

E.N.S.S.I.B
ECOLE **N**ATIONALE **S**UPERIEURE
DES **S**CIENCES DE L' **I**NFORMATION
ET DES **B**IBLIOTHEQUES

U.C.B.L.
UNIVERSITE
CLAUDE **B**ERNARD
LYON I

DESS en INFORMATIQUE DOCUMENTAIRE

Rapport de recherche bibliographique

Amélioration des propriétés des polyuréthanes par l'ajout de charges

Nathalie Besson

Sous la direction de
Françoise Méchin

Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires (INSA)

Année 1996-1997



E.N.S.S.I.B
ECOLE **N**ATIONALE **S**UPERIEURE
DES **S**CIENCES DE L' **I**NFORMATION
ET DES **B**IBLIOTHEQUES

U.C.B.L.
UNIVERSITE
CLAUDE **B**ERNARD
LYON I

DESS en INFORMATIQUE DOCUMENTAIRE

Rapport de recherche bibliographique

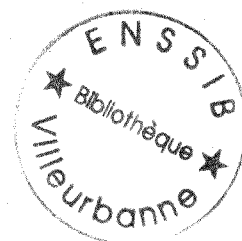
Amélioration des propriétés des polyuréthanes par l'ajout de charges

Nathalie Besson

Sous la direction de
Françoise Méchin

Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires (INSA)

Année 1996-1997



1997
117
03

RESUME

En ajoutant des charges à des matériaux polyuréthanes il est possible de les renforcer ainsi que d'améliorer leurs propriétés de mise en oeuvre, d'adhésion et d'isolation sonore, leurs propriétés diélectriques et leur résistance au feu. Cependant l'ajout de charges a des conséquences néfastes sur les propriétés des polyuréthanes ayant subi un vieillissement hygrothermique.

DESCRIPTEURS

polyuréthane - charge - propriétés

ABSTRACT

The addition of fillers in polyurethane elastomers can result in their reinforcement as well as the improvement of their processing, adhesion, sound damping properties, dielectric properties and fire resistance. However the addition of fillers have harmful consequences on the properties of polyurethanes that undergo hygrothermal ageing.

KEYWORDS

polyurethane - filler - properties

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	5
PREMIERE PARTIE: METHODOLOGIE DE RECHERCHE.....	6
I- PREMIERE APPROCHE	7
I - 1 - Entretien avec le commanditaire.....	7
I - 2 - Documents fournis par le commanditaire	8
I - 3 - Recherche de documents papier a la bibliothèque universitaire de LYON I.....	8
II- INTERROGATION DE BASES DE DONNEES EN LIGNE	8
II - 1 - Choix des bases de données a interroger.....	8
II - 2 - Stratégie d'interrogation.....	10
III - RECHERCHE SUR CD-ROM.....	12
IV - RECHERCHE SUR L'INTERNET.....	13
IV - 1 - Le World Wide Web et les serveurs WWW.....	13
IV - 2 - Interrogation de bases de données sur l'Internet.....	14
IV - 3 - Les conférences électroniques.....	15
V - BILAN DES REFERENCES OBTENUES.....	16
VI - RECHERCHE DES DOCUMENTS PRIMAIRES	19
VII - BILAN DE LA RECHERCHE	19
VII - 1 - Critique de la méthodologie de recherche.....	19
VII - 2 - Comparaison des différents supports.....	20
VII - 3 - Coût de la recherche.....	20
VIII - 4 - Durée de la recherche	23
DEUXIEME PARTIE: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	24
INTRODUCTION.....	25
Les charges dans les polymères.....	25
Présentation des polyuréthanes	25
I- INFLUENCE DES CHARGES SUR LE RENFORCEMENT DU POLYURETHANE.....	26
I - 1 - Propriétés mécaniques.....	27
I - 2 - Propriétés viscoélastiques.....	28
I - 3 - Influence des charges sur la résistance a l'abrasion du polyurethane	28
II- INFLUENCE DES CHARGES SUR LES PROPRIETES D'ADHESION DU POLYURETHANE.....	28
III - INFLUENCE DES CHARGES SUR LES PROPRIETES D'ISOLATION SONORE DU POLYURETHANE.....	29
IV - INFLUENCE DES CHARGES SUR LA MISE EN OEUVRE DU POLYURETHANE.....	29
IV -1 - Influence des charges sur la viscosité du produit.....	30
IV -2 - Cas de composites polyuréthane-fibres de verre chargés mis en oeuvre par pultrusion.....	30
IV - 3 - Cas du système réaction injection moulage.....	30

V - INFLUENCES DES CHARGES SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DU POLYURETHANE	31
V- 1 - Etudes des courbes de dispersion et de perte diélectrique.....	31
V - 2 - Etude des permittivités et des conductivités AC.....	32
VI - INFLUENCE DES CHARGES SUR LA RESISTANCE AU FEU DU POLYURETHANE.....	32
VI - 1 - Généralités.....	32
VI - 2 - Cas particulier : influence du CaCO ₃ sur la dégradation thermique du polyuréthane.....	33
VII - INFLUENCE DES CHARGES SUR L'ABSORBANCE UV DU POLYURETHANE.....	33
VIII - VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DU POLYURETHANE CHARGE	34
IX - EFFET DE LA MODIFICATION DES CHARGES MINERALES SUR LES PROPRIETES DU POLYURETHANE.....	35
CONCLUSION :	35

TROISIEME PARTIE: REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....36

GENERALITES	37
I - INFLUENCE DES CHARGES SUR LE RENFORCEMENT DU POLYURETHANE.....	37
II - INFLUENCE DES CHARGES SUR LES PROPRIETES D'ADHESION DU POLYURETHANE.....	39
III - INFLUENCE DES CHARGES SUR LES PROPRIETES D'ISOLATION SONORE DU POLYURETHANE.....	39
IV - INFLUENCE DES CHARGES SUR LA MISE EN OEUVRE DU POYURETHANE.....	39
V - INFLUENCE DES CHARGES SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DU POLYURETHANE (+ PROPRIETES ELECTRIQUES ET MAGNETIQUES)...40	
VI - INFLUENCE DES CHARGES SUR LA RESISTANCE AU FEU DU POLYURETHANE.....	41
VII - INFLUENCE DES CHARGES SUR L'ABSORBANCE UV DU POLYURETHANE.....	41
VIII - VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DU POLYURETHANE CHARGE	41
IX - EFFET DE LA MODIFICATION DES CHARGES MINERALES SUR LES PROPRIETES DU POLYURETHANE.....	42
INFLUENCE DES CHARGES SUR LES PROPRIETES THERMIQUES DU POLYURETHANE.....	43

INTRODUCTION

Cette recherche m'a été commandée par Françoise Méchin, chargée de recherche au C.N.R.S. et travaillant au Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires de l'Institut National des Sciences Appliquées (I.N.S.A.) de Lyon.

L'origine de cette commande vient d'une question posée au Laboratoire par une société fabriquant des films de polyuréthane et souhaitant savoir s'il est possible d'améliorer les propriétés de leur produit en y ajoutant des charges; une recherche préalable d'articles traitant des propriétés de polyuréthanes chargés s'avère donc nécessaire. Cette recherche documentaire accompagnée d'une synthèse des résultats doit permettre de cerner par la suite les différents axes de recherche possibles pour l'amélioration du produit.

**PREMIERE PARTIE:
METHODOLOGIE DE
RECHERCHE**

I- PREMIERE APPROCHE

I - 1 - ENTRETIEN AVEC LE COMMANDITAIRE

L'entretien avec Françoise Méchin avait pour but de prendre connaissance du sujet. Le sujet qui m'a été donné est "l'amélioration des propriétés des polyuréthanes par ajout de charges".

Afin de faire une recherche efficace et bien ciblée, un certain nombre de renseignements sont essentiels :

- Il faut connaître les raisons pour lesquelles la recherche est commandée. Dans ce contexte il est aussi intéressant de cerner le type d'activité de l'organisme demandant la recherche.

Dans le cas de ce travail, la recherche doit éventuellement permettre au laboratoire de proposer à une société, peut-être future cliente, des axes de recherche pour l'amélioration d'un produit bien spécifique : le leur. Cette société fabrique du polyuréthane sous forme de films, essentiellement pour faire du revêtement. Elle souhaite savoir si les propriétés de leur produit peuvent être améliorées en ajoutant des charges.

- Il faut aussi discuter avec précision du sujet. Ceci peut permettre de reformuler la question afin d'avoir ensuite une meilleure équation de recherche.

Ici il s'agissait de savoir si certaines propriétés, certains types de matériaux polyuréthanes sont plus intéressants que d'autres.

Après questions le sujet reste très vaste : toutes les propriétés peuvent être intéressantes (propriétés mécaniques, électriques, optiques, thermiques, résistance chimique, propriétés de surface...); par contre on peut éliminer de la recherche tous les mélanges (polyuréthane+autre élastomère).

Une fois ces précisions obtenues nous avons pu discuter des mots clés à choisir pour la recherche. Les mots clés choisis sont : "polyuréthane", "charge", et éventuellement "propriété".

Lors de cet entretien j'ai aussi pu demander à mon commanditaire ce qu'il connaissait sur le sujet et lui demander s'il disposait déjà de documents sur ce thème.

L'entretien nous a aussi permis de nous entendre sur les modalités du "contrat" (longueur de la note de synthèse, délais, coûts).

I - 2 - DOCUMENTS FOURNIS PAR LE COMMANDITAIRE

Certains articles, disponibles au Laboratoire, traitant de façon plus générale des charges dans les élastomères m'ont aidés à me constituer une "culture générale" sur le sujet.

De plus, ma responsable ayant déjà effectué une recherche sur la base de donnée Pascal par l'intermédiaire du serveur DIALOG, et ayant commandé les articles pertinents à l'I.N.I.S.T., j'ai pu disposer dès le départ d'une grande quantité de documentation sur mon sujet. Cette documentation m'a été très utile lors de l'élaboration de ma synthèse.

On m'a aussi fourni la liste des résultats de la recherche en ligne sur laquelle avaient été soulignés les documents intéressants. Ce document m'a permis de mieux cerner le type de propriétés et de matériaux polyuréthanes intéressant le demandeur.

I - 3 - RECHERCHE DE DOCUMENTS PAPIER A LA BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE LYON I

La Bibliothèque Universitaire de Lyon I est une bibliothèque essentiellement scientifique avec une spécialisation dans le domaine de la chimie. Il était donc particulièrement intéressant d'aller rechercher dans son fond des ouvrages concernant mon sujet.

Lors de ma première visite j'ai recherché de la documentation sur les polyuréthanes ainsi que sur les charges dans les élastomères afin d'améliorer ma compréhension du domaine à étudier.

II- INTERROGATION DE BASES DE DONNEES EN LIGNE

Il aurait sans doute été intéressant, avant de faire des interrogations en ligne, de tester mes équations de recherche sur CD-ROM, l'interrogation de celui-ci étant gratuite, mais le sujet de ma recherche m'ayant été fourni très peu de temps avant la première séance de recherche en ligne (et le CD-ROM Pascal disponible en réseau à l'ENSSIB ne fonctionnant pas très bien) j'ai dû commencer ma recherche par une interrogation de bases de données du serveur DIALOG.

II - 1 - CHOIX DES BASES DE DONNEES A INTERROGER

Le sujet concernant les propriétés (chimiques, physiques, mécaniques,...) d'un matériau polymère il semblait être intéressant d'interroger des bases de données concernant les polymères, les matériaux, les sciences physiques ou chimiques. Beaucoup de bases répondant à l'un de ces critères, mon choix s'est porté d'une part sur les bases les plus spécialisées (Polymer On Line, RAPRA Rubber&Plastics, Eng Materials Abs) et d'autre part sur les bases les plus exhaustives (C A Search, Pascal). (voir description de ces bases page suivante).

	CA Search n°399	Polymer On Line n° 322	RAPRA Rubber&Platics n°323	Engineered Materials Abstracts n°293	PASCAL n°114
PRODUCTEUR	Chemical Abstracts Service	John Wiley&Sons, Inc	RAPRA Technology Limited	American Society for Metals + Institute of Metals	INIST-CNRS
DOMAINES	Tous les aspects de la chimie : Chimie appliquée, biochimie, biologie, chimie macromoléculaire, chimie organique, chimie inorganique,...	Science et ingénierie des polymères	Caoutchoucs, plastiques, adhésifs, polymères composites	Science des polymères, des céramiques et des matériaux composites (à matrice polymère ou céramique)	Science et technique: physique, chimie, sciences et technologies appliquées, science de la Terre, science de l'information, science humaine
NATURE DU CONTENU	Références bibliographiques	Textes intégraux	Références bibliographiques	Références bibliographiques	Références bibliographiques
SOURCES	Articles de journaux, brevets, rapports techniques, monographies, actes de congrès	Encyclopedia of Polymer Science and Engineering	plus de 500 journaux de 30 pays, actes de congrès, monographies, rapports annuels, brevets, spécifications, documentation d'entreprise, littérature commerciale	41% périodiques, 21% brevets, 38% actes de congrès, rapports, thèses	articles de journaux (93%), thèses, actes de congrès, rapports techniques, monographies, brevets
VOLUME	13 194 328 enregistrements en janvier 1997	12 535 enregistrements en août 1996	510 000 enregistrements en août 1996	161 331 enregistrements en août 1996	plus de 11 millions d'enregistrements en juin 1996
PERIODE COUVERTE	Depuis 1967	2nde édition de l'encyclopédie 1985-1989	Depuis 1972	Depuis 1986	Depuis 1973
MISE A JOUR	1fois par semaine	Irrégulière	Bimensuelle	Mensuelle	Mensuelle

II - 2 - STRATEGIE D'INTERROGATION

La consultation des feuilles techniques de DIALOG m'a permis de connaître le vocabulaire d'interrogation propre à chaque base de donnée.

Les bases choisies ayant du vocabulaire d'interrogation en commun il s'est avéré possible d'interroger ces bases en même temps grâce à l'option ONESEARCH. Une telle stratégie permet de gagner du temps au moment de l'interrogation et d'éliminer les doublons.

La base de donnée Polymer On Line concernant du texte intégral il n'a cependant pas été possible de supprimer les articles communs à cette base et à une autre.

L'ordre dans lequel les bases sont énoncées au moment de l'interrogation multibase est important. En cas de doublon ce sont en effet les enregistrements de la première base énoncée qui apparaîtront à l'écran; il est donc préférable de placer en premières positions les bases de données dont les enregistrements sont les mieux présentés.

L'ordre d'interrogation choisi est le suivant:

- Pascal
- CA Search (399)
- RAPRA Rubber&Plastics
- Eng Materials Abs
- Polymer On Line

Première équation de recherche:

J'ai axé ma première interrogation sur les deux grands mots clés de mon thème de recherche qui sont : le polyuréthane et les charges.

Lors de cette première tentative j'ai recherché des enregistrements contenant ces termes dans leur titre, la liste des descripteurs, le résumé ou le texte intégral (dans le cas de la base Polymer On Line).

S1	S POLYURETHANE? ? OR POLYUREA? ? OR URETHANE(W)POLYMER? ?
S2	S FILLER? ?
S3	S S1 AND S2
S4	RD S3

➡ 4114 réponses

On obtient un nombre de réponses beaucoup trop important.

Afin de restreindre le nombre de réponses j'ai choisi d'interroger avec les mêmes termes dans le seul champ des descripteurs.

Notons que cette stratégie a peut-être permis de mieux cibler le sujet mais elle a aussi probablement supprimé des réponses pertinentes.

J'ai aussi ajouté à la question le terme anglais correspondant à la notion de "propriété". Ce terme est un peu vague mais peut restreindre un peu le nombre de réponses.

Deuxième équation de recherche:

S1	S (POLYURETHANE? ? OR POLYUREA? ? OR URETHANE(W)POLYMER? ?) /DE
S2	S FILLER? ? /DE
S3	S PROPERT?/DE
S4	S S1 AND S2 AND S3
S5	RD S4

➡ 1108 réponses

Cette équation donne là encore trop de résultats.

Afin de mieux réfléchir aux façons de réduire le nombre de réponses, 30 références sont visualisées et l'interrogation est interrompue.

La lecture des réponses obtenues montre que beaucoup d'articles cités sont rédigés dans des langues autres que le français ou l'anglais (russe, chinois,...) et sont donc difficilement exploitables... Une restriction sur les langages de rédaction des documents s'avère donc intéressante.

D'autre part il est convenu avec le commanditaire de faire une restriction sur les dates des documents: nous ne prendrons pas de documents antérieurs à 1990.

La nouvelle question nécessite un langage d'interrogation plus élaboré. Elle oblige à séparer l'interrogation de certaines bases de données:

Pascal, CA Search, RAPRA, Eng Mat Abs permettent de faire les restrictions voulues avec un langage indentique, par contre les restrictions ne sont pas possibles avec Polymer On Line.

Troisième équation de recherche (concernant CA Search, Pascal, RAPRA, Eng Mat Abs):

(Notons que la base de donnée CA Search n° 312 choisie au moment de cette interrogation n'était pas accessible à partir de l'ENSSIB. La base CA Search n° 399 a alors été interrogée seule par la suite)

S1	S (POLYURETHANE? ? OR POLYURETHANE? ? OR URETHANE(W)POLYMER)/DE
S2	S FILLER? ? /DE
S3	S PROPERT?/DE
S4	S PY=1990:1996
S5	S LA=(FRENCH OR ENGLISH)
S6	S S1 AND S2 AND S3 AND S4 AND S5
S5	RD S6

➡ 323 réponses parmi PASCAL, RAPRA, Eng Mat Abs

Sur ces 323 réponses, seules 65 références sont visualisées soit toutes celles proposées par PASCAL et Engineered Materials Abstracts, et 8 références sur les 284 proposées par RAPRA (étant donné la grande quantité de références proposées par cette base j'ai préféré vérifier tout d'abord la pertinence des réponses)

➡ 35 réponses pour CA Search

Quatrième équation de recherche (concernant Polymer On Line):

S1	S (POLYURETHANE? ? OR POLYUREA? ? OR URETHANE(W)POLYMER) /DE
S2	S FILLER? ? /DE
S3	S PROPERT?/DE
S4	S S1 AND S2 AND S3
S5	RD S4

➡ 5 réponses qui sont visualisées.

III - RECHERCHE SUR CD-ROM

Ma recherche d'information sur les CD-ROM a été très limitée: en effet de nombreuses bases de données ayant déjà été interrogées sur le serveur DIALOG, je n'ai pas eu besoin de les consulter sur CD-ROM.

INSPEC:

La base de donnée INSPEC a été interrogée sur CD-ROM au centre de documentation DOC INSA lors de cours sur la recherche documentaire.

INSPEC est une base produite par l'IEE (Institute of Electrical Engineer) et contenant des informations sur la physique, l'électronique et l'informatique. Les CD-ROMs contiennent des références bibliographiques d'articles de périodiques, actes de congrès, rapports depuis 1991, sont mis à jour tous les trimestres.

Cette base de donnée pouvait être intéressante étant donné qu'elle traite de la physique et de quelques aspects de chimie macromoléculaire.

Son interrogation n'a pourtant donné aucun résultat. Il semblerait que les sujets de chimie macromoléculaire abordés soient surtout centrés sur la modélisation macromoléculaire et non sur les propriétés des polymères.

IV - RECHERCHE SUR L'INTERNET

L'Internet est un réseau de réseaux utilisant les protocoles de communication TCP/IP (Transmission Control Protocol/ Internet Protocol).

Avec l'Internet il est possible d'avoir accès à des banques de données classiques (la plupart des grands serveurs de banques de données ont un accès par l'Internet) et à des catalogues de bibliothèques; il est aussi possible de "naviguer" dans le réseau à la recherche d'information grâce à des systèmes clients-serveurs tels que le World Wide Web, d'échanger des fichiers grâce au protocole FTP (File Transfert Protocol), de communiquer avec d'autres personnes grâce à la messagerie électronique ou de participer à des conférences électroniques (listes de discussion, news).

IV - 1 - LE WORLD WIDE WEB ET LES SERVEURS WWW

Certains serveurs Web permettent de rechercher des pages Web concernant un domaine donné. Ils contiennent soit des guides ou listes créés manuellement (ex: Magellan, Yahoo) soit des index créés automatiquement (ex: Altavista, Infoseek).

Trois outils de recherche très connus ont été interrogés à partir des mots clés "polyuréthane", "filler" et "property" (ces mots clés ont été combinés de façon différente suivant les outils): Altavista, Infoseek, Magellan.

- **Altavista** (<http://altavista.digital.com>): Il est considéré comme le plus large des index et le plus performant. Le robot visite chaque mois pendant 10 jours environ plus de 175 000 serveurs WWW. Tous les documents sont indexés en texte intégral.

- **Infoseek** (<http://www2.infoseek.com/>) : c'est un index assez volumineux qui traite les textes intégraux

- **Magellan** (<http://www.mckinley.com/>) : dans ce service les références choisies sont analysées et notées

Ces outils se sont avérés être très peu efficaces pour la recherche d'articles concernant les polyuréthanes chargés. Beaucoup de références obtenues concernaient en effet des plaquettes publicitaires ou des listes peu détaillées de matériaux polymères.

Notons aussi qu'un grand nombre d'adresses proposées n'étaient plus à jour.

La consultation de la partie "Internet resource discovery tools and services for chemistry" de l'acte de congrès **On Line Information Meeting - London 6-8 December 1994** organisé par learned Information Ltd, m'a permis d'orienter ma recherche vers des serveurs de ressources en chimie.

J'ai ainsi consulté le site Web **Clearing House** (<http://www.clearinghouse.net/>) proposant notamment des adresses concernant la chimie ou les matériaux (Clearing House for Chemical Information Instructional Materials) ce qui m'a permis d'obtenir des adresses de bases de données bibliographiques et de listes de discussion notamment.

IV - 2 - INTERROGATION DE BASES DE DONNEES SUR L'INTERNET

IV - 2 - 1 - UNCOVER

Uncover est une base de donnée publique, elle contient des références concernant les domaines des sciences et techniques et de la biomédecine et provenant d'environ 17 000 périodiques de langue anglaise. Elle a été créée par l'Université du Colorado. Sa consultation est gratuite mais ses références sont peu détaillées et elle ne permet pas de faire des interrogations très avancées : on est limité aux champs auteur, titre et source.

Elle est consultable sur Internet à l'adresse suivante :

<http://www.carl.org/uncover>

Equation de recherche 1:

POLYURETHANE * AND FILLER*

➡ 11 réponses

Equation de recherche 2:

POLYURETHANE* AND FILLER* AND PROPERT*

➡ 4 réponses

IV - 2 - 2 - MEDLINE

MEDLINE est une base de donnée produite par la US National Library of Medicine. Elle contient des références provenant de 3600 journaux de 70 pays et concernant le domaine biomédical. La base contient des références depuis 1975; chaque année 380 000 références y sont ajoutées. Cette base est consultable gratuitement sur l'Internet à l'adresse suivante:

<http://www.healthgate.com>

La version présente sur l'Internet est limitée en date et en possibilités d'interrogation (le langage d'interrogation est simplifié par rapport à la version payante).

Sachant que cette base était consultable avec l'Internet, j'ai l'ai testée, à tout hasard, n'espérant pas obtenir beaucoup de réponses : le domaine que couvre cette base semblait en effet assez éloigné de mon sujet.

La base MEDLINE a été interrogée en recherche avancée.

Equation de recherche:

(POLYURETHANE OR POLYURETHANES)

AND (FILLER OR FILLERS)

AND (PROPERTY OR PROPERTIES)

➡ 16 réponses

IV - 3 - LES CONFERENCES ELECTRONIQUES

Les conférences électroniques sont des services permettant aux utilisateurs ayant des centres d'intérêt commun de communiquer de façon interactive.

Afin de rechercher des listes de discussion et des groupes de News concernant mon domaine j'ai essentiellement utilisé le service TILE.NET (<http://www.tile.net/>) qui permet, à partir de mots clés de retrouver des listes ou groupes de News. Les mots clés que j'ai employés sont "polymer" et "chemistry".

IV- 3 - 1 - listes ou forum de discussion

Les listes de discussion sont des conférences électroniques axées sur certains thèmes et souvent modérées par un animateur. Une inscription est nécessaire pour participer aux débats.

Ce service utilise le protocole SMTP (Simple Mail transfer Protocol). Les messages échangés au sein de la liste sont envoyés dans les boîtes aux lettres des personnes inscrites.

Afin de pouvoir demander des renseignements sur mon sujet, j'ai souscrit à deux listes :

POLYMERP-Polymer Physics discussion est une liste qui vient de Hollande (University of Information Service, Nijmegen). Les sujets discutés sont liés à la physique des polymères. Pour s'y abonner il faut envoyer le message "sub POLYMERP prenom nom" à l'adresse listserv@nic.surfnet.nl.

CHEMCHAT vient des Etats-Unis (University of Arkansas, Main Campus-Fayetteville). C'est une liste de discussion sur la chimie. Pour s'y abonner il faut envoyer le message "sub CHEMCHAT prénom nom" à l'adresse listserv@uafsysb.uark.edu.

A la suite des messages que j'ai envoyés 2 références m'ont été proposées.

IV - 3 - 2 - Les groupes de News

Les News sont des conférences électroniques consultables sans abonnement sur un serveur utilisant le protocole NNTP (News Network Transfer Protocol). Elles sont organisées en grands domaines.

Le groupe le plus intéressant par rapport à ma recherche est "Sci.polymers" qui traite de tous les aspects de la science des polymères.

V - BILAN DES REFERENCES OBTENUES

Les références obtenues après interrogation sur les diverses bases de données ont été analysées afin de déterminer celles qui étaient vraiment pertinentes par rapport au sujet commandé.

Etant donné que les bases interrogées sur DIALOG avec la commande ONESEARCH n'ont pas proposé de références en doublon, il est possible de calculer précisément pour chacune de ces bases le pourcentage de référence pertinente pour chaque base.

Notons que les équations de recherche varient un peu avec les bases. Les résultats présentés par la suite correspondent aux équations de recherche les plus précises posées à chaque base. La comparaison des bases doit donc être ponctuée d'une certaine incertitude.

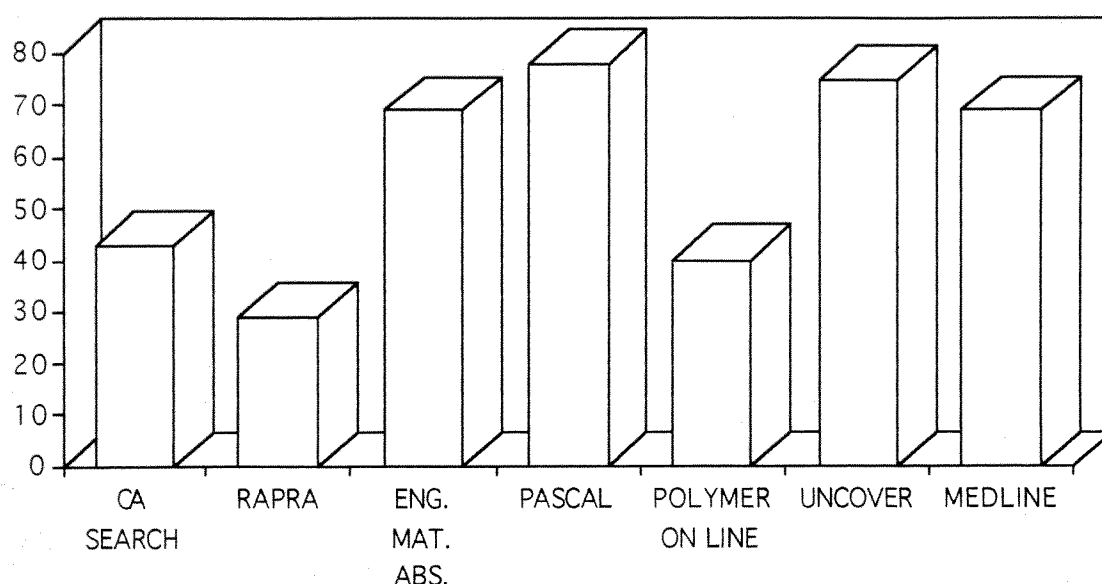
NOM DE LA BASE	NOMBRE TOTAL DE REF.	NOMBRE DE REF. PERTI- NENTES	% DE PERTINENCE	% DE BRUIT
-------------------	----------------------------	---------------------------------------	--------------------	------------

CA Search	35	15	43	57
RAPRA Rubber& Plastics	seules 8 ont été visualisées sur 284	2?	29?	71?
Engineered Materials Abstracts	13	9	69	31
PASCAL	9	7	78	22
Polymer On Line	5	2	40	60

UNCOVER	4	3	75	25
MEDLINE	16	11	69	31

TOTAL	90 visualisées sur 366	49	54	46
TOTAL SANS LES DOUBLONS		45		

Pourcentage de références pertinentes par base



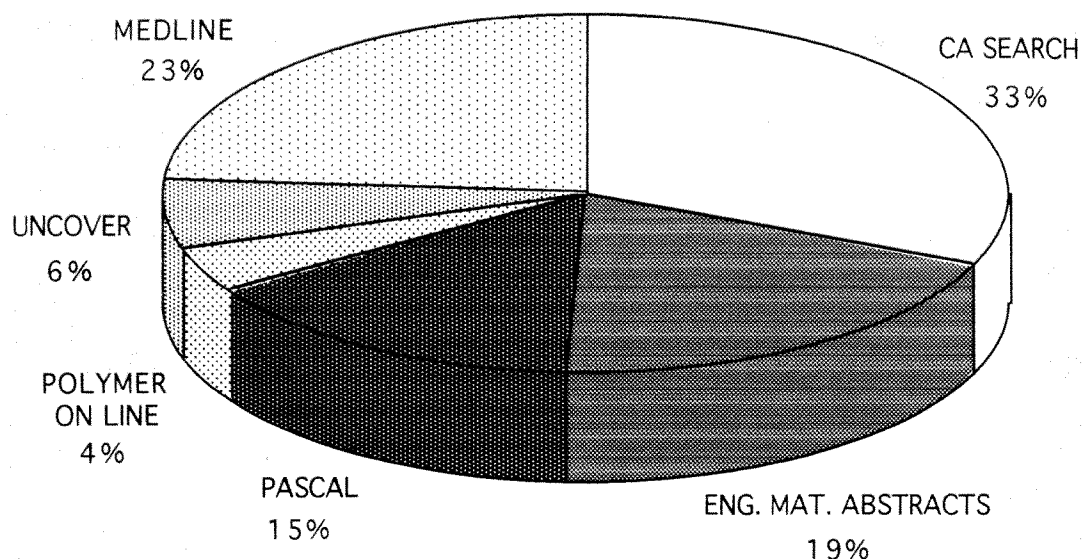
C'est avec la base PASCAL que j'ai obtenu le meilleurs rapport pertinence/bruit. Les bases MEDLINE, UNCOVER et Engineered Materials Abstracts m'ont fourni aussi une grande proportion de références pertinentes.

Si les bases CA Search et Polymer On Line ont donné de moins grands pourcentages de pertinence c'est qu'à un article donné elles lient beaucoup plus de mots clés que les bases précédemment citées. Ainsi d'une part un mot clé dans ces bases pourra correspondre à un thème secondaire, d'autre part ces mots clés ne seront pas forcément liés les uns aux autres : par exemple à partir de mon équation de recherche j'ai pu trouver des articles traitant des propriétés de différents élastomères dont le polyuréthane et un autre élastomère chargé.

La base de donnée RAPRA est la moins bien placée en ce qui concerne la pertinence des réponses. Après analyses des 8 références visualisées plusieurs causes de "bruit" sont apparues : certains articles sont plus techniques et économiques ou commerciaux que scientifiques. Certains articles m'ont aussi semblés trop généraux. C'est pour ces raisons que j'ai choisi de ne pas visualiser le reste des références provenant de cette base. Des références très intéressantes ont peut-être de ce fait été oubliées.

Notons que de façon générale aucune base n'a fourni de références totalement "hors sujet", c'est-à-dire qu'aucun bruit n'est provenu de synonymes. Les références les moins pertinentes sont venues d'articles où les mots clés que j'avais cités n'étaient pas reliés entre eux dans l'article. Pour le reste, ce que j'ai considéré comme du bruit ce sont surtout des références d'articles où les propriétés des polyuréthanes chargés n'étaient pas assez développées, ou des articles traitant de mélanges de polymères et non pas du polyuréthane seul.

Répartition des références pertinentes



D'après ce graphique on constate que la base de donnée CA Search est celle qui a permis d'obtenir le plus de références pertinentes sur le sujet.

MEDLINE, Engineered Materials Abstracts et PASCAL ont aussi permis d'obtenir un bon nombre de références pertinentes. La présence de MEDLINE dans les bases de données intéressantes est surprenante; les références obtenues concernent en fait des articles sur l'étude des propriétés des polyuréthanes chargés utilisés dans le domaine dentaire (biomatériaux). Cette "surprise" montre l'intérêt qu'il y aurait pu avoir à se renseigner sur les divers domaines d'applications des matériaux polyuréthanes.

Les bases Uncover et Polymer On Line paraissent beaucoup moins intéressantes. La base Uncover qui est une base généraliste a sans doute un fond insuffisant pour pouvoir donner beaucoup de références sur un sujet aussi spécialisé. Polymer On Line donne des références provenant d'une encyclopédie et propose donc peu d'articles traitant d'expériences scientifiques et techniques, elle propose au plus quelques généralités intéressantes sur les polyuréthanes chargés.

VI - RECHERCHE DES DOCUMENTS PRIMAIRES

La recherche de la localisation des documents primaires a été effectuée à l'aide du CD-ROM Myriade Plus qui est en réseau à l'ENSSIB.

Myriade Plus contient le Catalogue Collectif National des publications en série. Cette base recense plus de 250 000 titres et périodiques et les localise dans plus de 2800 établissements français publics et privés. Elle donne une description des périodiques et des établissements documentaires.

La consultation de Myriade m'a montré qu'une très grande majorité des périodiques intéressants pour ma recherche peut être consultée à la Bibliothèque Universitaire de Lyon 1. Les quelques périodiques absents peuvent être recherchés à l'INIST, à ITECH-LYON, à Elf-Atochem (Service Information du Centre de Recherche Rhône Alpes), à l'IFP, à l'école Centrale de Lyon et enfin dans les facultés Lyonnaise et Parisienne d'Odontologie pour certaines références fournies par MEDLINE.

Etant donné la grande quantité de périodiques disponibles à la bibliothèque de l'Université de Lyon I, je me suis contentée d'aller rechercher des articles dans cette bibliothèque.

VII - BILAN DE LA RECHERCHE

VII - 1 - CRITIQUE DE LA METHODOLOGIE DE RECHERCHE

Les références obtenues par la base MEDLINE, interrogée par hasard, m'ont montré l'intérêt qu'il y aurait pu y avoir à me renseigner sur les domaines d'application des matériaux polyuréthane. Cette préparation à la recherche aurait pu m'orienter vers d'autres bases de données intéressantes.

De même, comme je l'ai déjà expliqué, l'ordre dans lequel j'ai été amenée à interroger les diverses bases de données, n'était pas forcément le plus judicieux. Il aurait été préférable de commencer la recherche par une interrogation des CD-ROM ou des bases de données sur l'Internet car ceux-ci sont gratuits et permettent de ne pas être pressé par le temps ce qui est intéressant lorsqu'on veut tester des équations de recherche.

En ce qui concerne le choix des mots-clés, les références obtenues après interrogation montre que ce choix était pertinent; le bruit dû aux articles sur les mélanges de polymère, semble impossible à éviter.

Mes interrogations menant à un trop grand nombre de références, j'ai été amenée à faire certaines restrictions peut-être discutables. La limitation des mots-clés aux seuls champs des descripteurs n'était peut-être pas nécessaire. La limitation en date, quand à elle, est une technique couramment employée pour diminuer un nombre de documents en gardant les informations les plus à jour, elle peut cependant elle aussi éliminer des documents très intéressants.

VII - 2 - COMPARAISON DES DIFFERENTS SUPPORTS

Les CD-ROM sont simples à manipuler, leur interrogation est gratuite et n'impose donc pas d'être rapide. Cependant, leur mise à jour est peu fréquente.

Les références obtenues à partir de serveurs comme DIALOG sont mises à jour très régulièrement, on peut obtenir très rapidement des informations et interroger simultanément plusieurs bases de données. Par contre les tarifs sont très chers et les interrogations doivent être effectuées de façon très rigoureuse:

Il faut notamment bien préparer les interrogations avec les fiches techniques des bases de données. Une fois connecté il faut être rapide mais penser à vérifier les erreurs de frappes avant de lancer une question car ce genre d'erreurs peut faire perdre beaucoup de temps. Il est aussi judicieux de contrôler la validité d'une question en ne visualisant qu'un document avant de demander une visualisation de toutes les références.

L'Internet constitue une source d'information très importante, il est possible d'entrer en communication avec des personnes qui se trouvent partout dans le monde pour leur demander des renseignements sur des sujets très précis, il est aussi possible d'interroger gratuitement certaines bases de données. Mais une recherche sur l'Internet sans connaissance d'adresses préalable est très longue (on se perd facilement sur l'Internet), elle donne généralement lieu à beaucoup de bruit (publicité, sites mis en place par des particuliers,...). Les bases de données qui sont gratuites sur l'Internet ont l'inconvénient d'offrir un langage d'interrogation moins poussé que leur équivalent en ligne, elles sont aussi souvent limitées en date.

VII- 3 - COUT DE LA RECHERCHE

Coût des interrogations sur DIALOG:

Le coût total des sessions sur DIALOG est estimé à partir du calcul suivant:

Coût total = somme des coûts d'interrogation par base
avec :

coût d'interrogation par base = (coût horaires * temps consacré) + (coût d'1 référence * nombre de références téléchargées)

Les coûts réels au tarif ENSSIB et les coûts au tarif normal ont été calculés.

Coût au tarif ENSSIB:

NOM DE LA BASE	PASCAL N° 144	CA SEARCH N°399	POLYMER ON LINE N°322	RAPRA N° 323	ENGINEERED MATERIALS ABSTRACTS N°293	TOTAL
temps de connexion (heures)	0.486	0.556	0.238	0.143	0.035	
tarif horaire (\$)	15	15	15	15	15	
coût pour la durée de connexion (\$)	7.29	8.34	3.57	2.145	0.525	21.87
nombre de références visualisées	39	65	5	8	13	
tarif d'une référence (format 9) (\$)	0	0	0	0	0	
coût des références (\$)	0	0	0	0	0	0
coût total (\$)	7.29	8.34	3.57	2.145	0.525	21.87

Le coût total est donc de \$21.87 soit 122F.

Coût au tarif normal :

(ce coût est calculé à partir des tarifs donnés sur le site Internet de DIALOG dont l'adresse est <http://www.dialog.com>)

NOM DE LA BASE	PASCAL N° 144	CA SEARCH N°399	POLYMER ON LINE N°322	RAPRA N° 323	ENGINEERED MATERIALS ABSTRACTS N°293	TOTAL
temps de connexion (heures)	0.486	0.556	0.238	0.143	0.035	
tarif horaire (\$)	45	120	30	45	45	
coût pour la durée de connexion (\$)	21.87	66.72	7.14	6.435	1.575	103.74
nombre de références visualisées	39	65	5	8	13	
tarif d'une référence (format 9) (\$)	1.40	2.15	1.45	2.10	1.65	
coût des références (\$)	54.6	139.75	7.25	16.8	21.45	239.85
coût total (\$)	76.47	206.47	14.39	23.235	23.025	343.59

Le coût total est de \$343.59 soit 1924F.

Coût des photocopies : 30F

Notons que beaucoup de photocopies ont été faites "gratuitement" au laboratoire des Matériaux Macromoléculaires (l'équivalent de 50F peut-être).

VIII - 4 - DUREE DE LA RECHERCHE

DIALOG (préparation + interrogation) $\approx$ 3h30

Dépouillement des références $\approx$ 4h

CD-ROM $\approx$ 1h30

L'Internet $\approx$ 14h

Myriade $\approx$ 1h

Recherche des documents primaires à la bibliothèque $\approx$ 9h

$\Rightarrow$ **TOTAL $\approx$ 33h**

DEUXIEME PARTIE: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

LES CHARGES DANS LES POLYMERES

Les polymères sont souvent mélangés à des petites particules solides qui peuvent améliorer leurs propriétés et réduire leur coût: ce sont les charges.

Les charges peuvent être des charges minérales (carbonate de calcium, kaolin, talc, silice, trihydrate d'alumine, ...), des poudres métalliques (aluminium, cuivre, fer, ...), des sous-produits organiques (à base de bois, de riz, de blé, ...) ou des composés inorganiques synthétiques.

En ajoutant des charges au polymère beaucoup de ses caractéristiques peuvent être améliorées. Il est ainsi possible [1] :

- d'augmenter la résistance à l'abrasion
- d'augmenter la résistance à la déchirure
- d'augmenter la rigidité
- d'augmenter le module élastique et la limite élastique lorsque les particules ont beaucoup d'interactions avec le polymère
- d'augmenter la conductivité thermique
- de diminuer la dilatation thermique, le retrait des polymères.
- de diminuer le gonflement de la matrice du fait des liaisons matrices-charges.
- de réduire l'effet exothermique qui se produit lors de la cuisson du polymère.
- de réduire les pertes en poids
- d'améliorer la résistance au feu
- d'augmenter la viscosité
- ...

PRESENTATION DES POLYURETHANES [2]

Dans le cadre de notre travail nous nous limitons à l'étude de l'influence des charges dans les polyuréthanes; il est donc intéressant de mieux connaître ces polymères.

Les polyuréthanes sont obtenus par une réaction, contrôlée par des catalyseurs, entre des polyols (polyesters, polyethers, glycols ou autres composés polyhydroxyles), et des polyisocyanates.

Les polyols constituent les segments souples dans le polyuréthane alors que les polyisocyanates, associés aux allongeurs de chaînes ou aux réticulants, constituent les segments rigides.

L' utilisation des polyuréthanes a longtemps été limitée du fait de la sensibilité à l'humidité des réactifs; même la simple humidité atmosphérique transformait la résine en mousse. C'est pour cette raison que le polyuréthane était essentiellement utilisé sous forme de mousse.

Les nouveaux systèmes stables à l'humidité avant réaction sont faciles à manipuler, ils ont une bonne compatibilité avec les charges, un coût souvent plus faible que les époxy et les silicones et des propriétés physiques et électriques équivalentes à beaucoup de formulations époxy. Leur faible viscosité les rend aptes à l'imprégnation.

Ils ne subissent que de faibles contraintes sous température et ont un faible exotherme. Ils peuvent être utilisés à de très faibles températures et jusqu'à 130°C pendant des périodes prolongées; pendant de courtes périodes on peut les soumettre à des températures de 155°C.

Leurs propriétés mécaniques sont stables ainsi que leurs caractéristiques électriques et thermiques, leur résistance à l'abrasion et à la dégradation chimique.

Les polyuréthanes offrent une des plus grandes gammes de propriétés physiques.

Ils sont aussi non corrosifs et se dégazent avec très peu de perte de poids. Leur résistance au choc thermique est bonne.

Les polyuréthanes sont obtenus par réaction à des températures peu élevées (souvent inférieure à 100°C). Ils adhèrent bien à la plupart des matériaux.

Leurs désavantages sont notamment leur coût, leurs faibles températures de transition vitreuse et le fait que les précurseurs isocyanate doivent être protégés de l'humidité afin d'empêcher la formation de bulles de dioxyde de carbone.

I- INFLUENCE DES CHARGES SUR LE RENFORCEMENT DU POLYURETHANE

Les propriétés des polyuréthanes varient énormément avec la teneur en charges; dans le cas de la silice par exemple [4] les propriétés du polyuréthane s'améliorent avec l'augmentation de la teneur en charges jusqu'à 20-30% en poids de charges. Au dessus de 30% le renforcement diminue de façon abrupte du fait de l'augmentation du nombre de défauts dans le réseau.

Les propriétés des polyuréthanes chargés dépendent aussi des interactions polymère-charge. FELDMAN et LACASSE ont montré que le degré d'interaction entre charge et polymère dépend, pour une taille de charge déterminée, de leurs propriétés de surface et particulièrement du travail d'adhésion W_a du polymère avec les charges et du travail de cohésion W_c du polymère [5].

En effet si $W_c > W_a$ les charges n'interagissent pas fortement avec le polymère, d'où de possibles fractures interfaciales sous contrainte et un renforcement faible de la matrice.

De façon générale, le renforcement sera d'autant plus grand que la différence $W_a - W_c$ est importante.

La taille des charges peut aussi jouer un rôle dans le renforcement des matrices.

I - 1 - PROPRIETES MECANQUES

Les propriétés mécaniques d'un polyuréthane chargé avec différents silicates (wollastonite, argile, silice, talc et carbonate de calcium) ont été mesurées dans le but de savoir si ces matériaux ont des propriétés proches des polyuréthanes non chargés ce qui permettrait de réduire leur coût [6] :

Les résultats montrent que l'argile et le wollastonite donnent de bien meilleurs résultats que le talc et le carbonate de calcium, la silice donnant des résultats intermédiaires. Les propriétés des polyuréthanes chargés d'argile ou de wollastonite sont équivalentes à celles des polyuréthanes non chargés, on remarque même une très bonne limite élastique de ces matériaux. Ces résultats seraient dûs à un meilleur mouillage de ces deux charges par le polymère et prouvent que l'incorporation de ces charges peut être économiquement compétitif.

Dans le cas de polyuréthanes chargés avec de la silice modifiée par des agents couplants silane [4] on constate que l'introduction de ces charges jusqu'à 20% en poids augmente la dureté, le module d'élongation et la limite élastique. La déformation relative sous compression est augmentée quand on augmente la teneur en charges.

Dans le cas de polyuréthanes chargés avec de l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ (0-10% en poids) [7] :

L'augmentation de la teneur en charge jusqu'à 10% en poids entraîne une augmentation du module d'Young et de la limite élastique du composite et une diminution légère de l'élongation. On constate donc un bon renforcement du polyuréthane.

CUNNINGHAM, CARR, BAGLEY, NELSEN et PEORIA ont substitué 4 carbohydrates (maïzena, 2 amidons et une dextrine) au polyether dihydroxylé dans la formulation de mousses polyuréthanes [8]. Les quantités utilisées dans la formulation sont basées sur la teneur en humidité de façon à donner la même teneur en eau dans les formulations de polyuréthane.

Des expériences de compression montrent que la résistance à la compression de ces systèmes diminue avec la substitution. Lorsque 10% de polyether glycol est remplacé par de la maïzena, la résistance à la compression ne diminue que de 4% ce qui est intéressant pour ce carbohydrate peu coûteux. Par contre la substitution par de l'amidon ou de la dextrine donne de moins bons résultats (diminution de 10-16 % de la résistance à la compression)

I - 2 - PROPRIETES VISCOELASTIQUES

Lorsqu'on introduit dans les polyuréthanes des charges renforçantes comme de la silice modifiée jusqu'à 30% en poids [4] ou de l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ jusqu'à 10% en poids [21], on observe les tendances générales suivantes :

- une augmentation du module G' directement proportionnelle à l'augmentation de la rigidité et causée par la formation de liaisons additionnelles
- une augmentation du module G''
- une diminution du coefficient d'amortissement $\tan\delta$
- une augmentation de la température de transition vitreuse T_g , pour des charges assez grosses ; c'est ce qu'on obtient par exemple avec des charges de silice modifiée, cette augmentation reflète une diminution de la mobilité des chaînes de polymère correspondant à une diminution de leur flexibilité due à la formation de nouveaux liens ou à un changement de conformation des macromolécules. Lorsque les charges sont petites (taille comprise entre 0,1 et 0,5 μm), elles affectent peu la mobilité des chaînes donc la température de transition vitreuse.

I - 3 - INFLUENCE DES CHARGES SUR LA RESISTANCE A L'ABRASION DU POLYURETHANE

Plusieurs références traitent de l'influence des charges sur la résistance à l'abrasion de composites utilisés dans le domaine dentaire.

Des tests in vitro ont été effectués sur des composites auxquels sont ajoutés des charges de taille et de formes différentes [9].

De ces expériences il est conclu que les particules de plus petite taille ont la meilleure résistance à l'abrasion. Par contre il ne semble pas y avoir de différence significative entre des particules de même taille et de forme différente, sauf pour des petites charges (0.20 μm) où les meilleures propriétés sont obtenues pour des formes sphériques.

II- INFLUENCE DES CHARGES SUR LES PROPRIETES D'ADHESION DU POLYURETHANE

Comme le montre une étude de MARCIA-AGULLO sur des polyuréthanes renforcés par des silices hydrophiles et hydrophobes [30], l'amélioration de propriétés d'adhésion correspond à une amélioration des propriétés viscoélastiques (augmentation de G' , diminution de $\tan\delta$) et à l'augmentation de l'énergie libre de surface donc de la polarité du système polymère-charge.

Cette étude montre que la silice augmente l'adhésion immédiate du polyuréthane chargé avec un élastomère chloré.

III - INFLUENCE DES CHARGES SUR LES PROPRIETES D'ISOLATION SONORE DU POLYURETHANE

Les polyuréthanes sont utilisés depuis plusieurs années pour des applications concernant l'acoustique, notamment sous-marine, du fait de leur domaine de propriétés mécaniques et vibratoires.

Pour qu'un polymère puisse constituer un isolant au son il doit être capable de convertir le son et l'énergie vibrationnelle mécanique en chaleur. C'est au moment de sa transition vitreuse que le polymère est le plus efficace dans cette conversion mais la transition doit s'effectuer dans une zone de températures et de fréquences adaptée pour l'isolation du son. Habituellement la largeur de la transition vitreuse des polymères, en terme de température, n'est pas assez grande pour que ceux-ci soient isolants. Différentes méthodes sont donc utilisées pour élargir cette gamme de température et augmenter le facteur de perte.

Une des techniques les plus employées pour donner au matériau les propriétés acoustiques voulues est d'y insérer des charges organiques, inorganiques ou métalliques en micro-inclusions. Cependant afin d'adapter l'impédance acoustique surtout à haute fréquence il est nécessaire d'utiliser des charges métalliques lourdes comme la poudre de plomb [33].

Il est aussi possible de fabriquer un composite à couches de contraintes: ce type de composite est constitué d'un substrat accolé à une couche viscoélastique chargée sur laquelle une autre couche exerce des contraintes. Les propriétés isolantes de ce type de composites dépendent des propriétés de la couche viscoélastique (température de transition vitreuse T_g , facteur de contrainte,...)

HUANG et ZHAN ont étudié l'influence de charges (mica et mica plane) sur une couche viscoélastique constituée de polyuréthane [34].

Leurs expériences montrent que, s'il y a une adhésion adéquate entre les phases, les charges augmentent généralement le module d'Young, le facteur de perte et la T_g de ces systèmes. Les charges planes ont tendance à se couler dans le plan de la couche de polyuréthane et se comportent comme des micro-couches de contraintes augmentant ainsi les interactions entre les macromolécules et les charges ainsi que la friction entre charges. Une énergie extérieure peut alors être facilement transformée en chaleur; la propriété isolante du matériau est donc augmentée notablement.

IV - INFLUENCE DES CHARGES SUR LA MISE EN OEUVRE DU POLYURETHANE

Le but recherché lors d'un ajout de charges à un élastomère peut être l'amélioration de sa processabilité c'est-à-dire l'obtention d'une viscosité manipulable, la réduction du coût du matériau, la réduction du retrait (dans le cas de mise en oeuvre par pultrusion ou injection moulage par exemple), l'amélioration de la surface du produit fini et l'amélioration des propriétés mécaniques.

oeuvre par pultrusion ou injection moulage par exemple), l'amélioration de la surface du produit fini et l'amélioration des propriétés mécaniques.

IV - 1 - INFLUENCE DES CHARGES SUR LA VISCOSITE DU PRODUIT [35]

L'incorporation des charges augmente la viscosité du produit quel que soit le taux de cisaillement. Les polyuréthanes chargés ont un comportement non newtonien avec, à partir d'une certaine valeur de cisaillement, une sensibilité au cisaillement comparable.

A faible cisaillement lorsque le polymère est fortement chargé on peut constater une tendance à l'agglomération des charges, par contre à de hauts taux de cisaillement les amas sont cassés, le comportement visqueux du système est alors lié à l'affinité polymère-charge qui est importante dans le cas de systèmes à base de polyuréthane étant donné la forte polarité de ce polymère.

IV - 2 - CAS DE COMPOSITES POLYURETHANE-FIBRE DE VERRE CHARGES MIS EN OEUVRE PAR PULTRUSION

CHIN-HSING et CHEN-CHI se sont intéressés à l'amélioration des méthodes de pultrusion de composites polyuréthane-fibres de verre par des charges (carbonate de calcium et mica) [36].

Des mesures de viscosité montrent que celle-ci augmente de façon importante avec l'augmentation de la teneur en charge. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas des charges de mica. Afin que le produit initial soit manipulable, c'est-à-dire pas trop visqueux, il est donc nécessaire d'augmenter la température dans le tank d'imprégnation.

Le retrait du composite diminue lorsqu'on augmente la teneur en charge et ceci particulièrement pour les charges de carbonate de calcium.

L'amélioration des propriétés mécaniques, et notamment de la résistance à la flexion des matériaux obtenus est supérieure avec le carbonate de calcium.

Des analyses viscoélasticimétriques montrent l'augmentation des modules G' et G'' ainsi que l'élargissement du pic d'amortissement avec la teneur en charges.

IV - 3 - CAS DU SYSTEME REACTION INJECTION MOULAGE (RIM)

Le RIM est un des procédés qui se développe le plus rapidement dans la production de grandes pièces complexes notamment dans le domaine de la construction automobile.

Dans le procédé RIM deux composants liquides (mélanges de prépolymères polyol et isocyanate) sont mêlés ensemble par haute compression puis injectés à basse pression dans un moule fermé où ils réagissent pour former un polymère fini et prendre la forme de la cavité du moule.

Le polyuréthane est le matériau le plus utilisé en RIM. Il est en général renforcé par des charges minérales.

Les propriétés principales demandées aux matériaux pour ce genre d'applications sont: une bonne résistance thermique, un haut module, une bonne résistance à l'impact à la température ambiante et à -29°C , un faible coefficient linéaire d'expansion thermique (CLET), une bonne qualité de surface qui dépend notamment de la forme des charges et de leur isotropie.

Différentes charges peuvent être utilisées dans ce contexte [37]:

Les charges particulières réduisent le CLET mais l'amélioration du module et de la résistance à la chaleur est bien plus faible que pour des renforts en écailles ou fibreux.

Les charges fibreuses de verre, de wollastonite, de roche et particulièrement les fibres broyées, donnent une plus faible viscosité et une meilleure processabilité avec l'amélioration de beaucoup de propriétés (module de flexion, propriétés élastiques, CLET, résistance à l'impact). Mais les fibres broyées s'alignent dans la direction du flux de matière lors du remplissage des moules ce qui donne un renforcement inégal et un rétrécissement dans les directions parallèles et perpendiculaires au flux responsable de la formation de bavures. Ce phénomène peu important pour de petites pièces comme des couvertures de pare-chocs, peut être très handicapant pour de pièces plus importantes.

Les charges plates comme le mica et les écailles de verre donnent un rétrécissement égal dans les deux directions ce qui réduit considérablement les bavures. Mais la forte teneur en mica nécessaire pour ces applications est responsable d'une haute viscosité des résines d'où une mauvaise processabilité et une faible résistance à l'impact du matériau même lorsque les charges sont traitées. Les écailles de verre qui donnent une viscosité acceptable sont donc généralement choisies pour la fabrication de grandes pièces complexes mais ces charges ont un coût très élevé (5 fois plus que les écailles de mica). De nouveaux types de mica (suzorite mica 50R) ont été étudiés pour pallier ce problème et il semblerait que pour un coût bien moins élevé on puisse obtenir les mêmes propriétés que les écailles de verre.

V - INFLUENCES DES CHARGES SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DU POLYURETHANE

GYORGY, MAN-KHYUN, JAMES et FRANK ont étudié la relaxation diélectrique de 3 composites polyuréthanes- CaCO_3 [44]. Leur étude peut se diviser en deux parties :

V-1 - ETUDES DES COURBES DE DISPERSION ET DE PERTE DIELECTRIQUE

A partir de mesures de capacitances (C) et de facteur de dissipation ($\tan\delta$) les courbes de dispersion diélectrique (ϵ') et de perte diélectrique (ϵ'') sont calculées.

Leur étude montre la présence, pour ces polyuréthanes, de deux relaxations calorimétriques α et α' considérées comme les transitions vitreuses des segments souples et rigides, respectivement, présents dans le polyuréthane.

La quantité de charges influence à la fois les positions et les hauteurs des maxima de perte correspondant aux deux transitions α et α' . En effet lorsqu'on ajoute des concentrations de charges inférieures à 40% en volume, l'énergie d'activation et la température de la transition augmentent ce qui peut être dû aux fortes liaisons entre la charge et le polymère. Par contre lorsqu'on ajoute plus de 40% en volume de charges ces mêmes paramètres diminuent. La diminution des températures de transition peut être expliquée par le volume libre additionnel formé autour des agrégats de charges.

La diminution du maximum de perte pour une quantité de charge croissante peut être due soit à la diminution du moment dipolaire effectif des unités relaxantes ou à la diminution du nombre de dipôles orientables. Cette dernière solution étant la plus probable si on considère que les liens entre le polymère et les charges s'effectuent par les segments rigides les plus polaires; la quantité de segments rigides non orientables est donc susceptible d'augmenter quand on augmente la quantité de charges.

V - 2 - ETUDE DES PERMITTIVITES ET DES CONDUCTIVITES AC.

De façon générale on constate que les permittivités à faibles températures et hautes fréquences augmentent tandis que les conductivités AC à faible fréquence et hautes températures diminuent quand on augmente la teneur en charges.

La diminution systématique des conductivités est peut être liée à la présence de liaisons amide dans le polyuréthane. La grande conductivité de celui-ci serait lié à la migration des protons le long des liaisons H du système. La diminution de la conductivité pourrait donc être attribuée à la cassure de ce chemin conducteur par les charges.

Une étude de la relaxation faciale ou relaxation Maxwell-Wagner est aussi effectuée. La relaxation Maxwell-Wagner correspond à un mécanisme additionnel de polarisation électrique qui se produit lorsqu'on mélange deux matériaux de permittivités et de conductivités différentes.

Dans cette étude l'effet Wagner n'est évident qu'à haute températures et faibles fréquences.

VI - INFLUENCE DES CHARGES SUR LA RESISTANCE AU FEU DU POLYURETHANE

VI - 1 - GENERALITES [47]

La combustion des matériaux polymères provient de leur décomposition thermique, à relativement faibles températures, pour donner des composés organiques volatils et extrêmement inflammables. Ceux-ci peuvent donc rapidement brûler en émettant ainsi une grande quantité de chaleur cause de la poursuite de la dégradation du polymère qui accélère rapidement la progression du feu.

organiques volatils et extrêmement inflammables. Ceux-ci peuvent donc rapidement brûler en émettant ainsi une grande quantité de chaleur cause de la poursuite de la dégradation du polymère qui accélère rapidement la progression du feu.

Dans le cas des polyuréthanes cette dégradation thermique peut être dangereuse car celui-ci émet des produits toxiques.

Ce cycle de combustion peut être interrompu par plusieurs moyens: en modifiant le processus de dégradation thermique, par extinction chimique des flammes, ou en réduisant le flux de chaleur provenant de la flamme.

Un " anti-feu" est une charge qui a pour but d'effectuer ces changements, et donc d'empêcher la combustion, en fonctionnant en phase vapeur, en phase condensée ou dans les deux phases.

VI - 2 - CAS PARTICULIER : INFLUENCE DU CaCO_3 SUR LA DEGRADATION THERMIQUE DU POLYURETHANE [48]

DOLUI a étudié l'influence des charges CaCO_3 , Fe_2O_3 et FeSO_4 sur les émissions provenant du polyuréthane subissant une dégradation thermique.

Son étude montre que contrairement aux deux autres charges, le CaCO_3 modifie énormément le comportement du polyuréthane en dégradation thermique. En présence de CaCO_3 le polyuréthane a en effet un comportement endothermique alors que seul il a un comportement exothermique. Ce comportement n'a pas pu être expliqué. Il est peut-être dû à la présence d'azote dans le polymère qui engendrerait une décomposition accélérée du CaCO_3 et donc l'émission d'acides comme HCN.

Le comportement du CaCO_3 pur pourrait donc être exploité pour fabriquer du polyuréthane résistant au feu.

Notons que le CaCO_3 est déjà exploité comme "anti-feu" en combinaison avec du phosphate d'ammonium.

VII - INFLUENCE DES CHARGES SUR L'ABSORBANCE UV DU POLYURETHANE

Certains polymères peuvent être réticulés sous Ultra Violet.

Si on veut les renforcer et améliorer leur performance à coût réduit en y ajoutant des charges, un problème peut se poser car les charges ou les pigments peuvent gêner la réaction de réticulation soit en réduisant la transmittance de la source de radiation soit en interférant directement par réactions chimiques.

Seuls des types et des quantités limités de charges inorganiques pourront donc être utilisés pour ce genre d'applications. Les qualités nécessaires pour ces charges sont les suivantes : elles doivent être inertes au processus de cuisson, donner à la matrice les propriétés physiques voulues et de bonnes propriétés optiques (non absorbance des UV, réflectivité adaptée à la matrice).

Des études ont montré que l' Al_2O_3 , le TiO_2 et le SiO_2 ne conviennent pas pour ces applications.

Leurs analyses montrent que l'ATH n'interfère pas avec la transmittance de la lumière et que les composants chimiques des polyuréthanes seuls et chargés sont identiques. Il apparaît cependant que les systèmes chargés ont un degré de cuisson un peu supérieur aux systèmes non chargés ce qui serait lié à la grande réflectivité de la charge.

Cette étude semble donc montrer que l'ATH peut être utilisé dans des polyuréthanes réticulés sous UV.

VIII - VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DU POLYURETHANE CHARGE

Des études ont été faites sur le vieillissement hygrothermique du polyuréthane chargé avec du NaCl et du NH_4ClO_3 .

Dans le cas d'études faites par DON, WEN-YEN et KUO-HUANG sur du polyuréthane chargé avec du NaCl sous RH= 50% [53], les résultats montrent que :

- à 60°C

Pour le polyuréthane chargé, la limite élastique diminue constamment jusqu'à une valeur constante; cette diminution est causée par la diffusion de l'humidité et à la déliquescence du NaCl. Elle résulte en une adhésion plus pauvre.

Les polyuréthanes non chargés ne sont pas modifiés.

- à 80°C

La limite élastique du polyuréthane chargé augmente de même que le module élastique et la température de transition vitreuse. Cette augmentation pourrait être causée par une réticulation liée à la formation de liaisons hydrogène après oxydation thermique du polybutadiène produisant des groupes hydroxyle et carbonyle. Ce même phénomène a aussi été constaté avec des charges en verre.

Par contre dans le cas de polyuréthanes chargés préétirés les propriétés mécaniques sont moins bonnes du fait du démouillage des charges cause de la création de vides.

La limite élastique et le module élastique du polyuréthane non chargé diminuent du fait de la cassure des chaînes au moment de l'oxydation thermique du polybutadiène.

Une autre étude de WEN-YEN, DING-KUO et CHAO-CHENG [54] met en valeur un autre phénomène :

Un polyuréthane chargé avec du NaCl et vieilli sous RH=97% connaît une diminution de sa résistance (diminution de sa limite élastique et de son module) du fait de la redistribution du sel (NaCl) après sa déliquescence : il forme des agrégats à la surface ce qui augmente alors le nombre de trous dans le polyuréthane.

Des analyses microscopiques effectuées par GEIßLER et WEINHOTZ sur du polyuréthane chargé avec du NH_4ClO_3 [55] montrent qu'en cas de conditionnement humide de ses systèmes, des séparations de la charge et de la matrice peuvent se produire provoquant la formation de fissures, vacuoles qui, au delà d'un certain degré de déformation, affectent de façon irréversible les propriétés mécaniques du matériau.

IX - EFFET DE LA MODIFICATION DES CHARGES MINÉRALES SUR LES PROPRIÉTÉS DU POLYURÉTHANE

Les charges minérales sont hydrophiles ce qui limite leur affinité aux polymères d'où l'importance de modifier les propriétés physiques et chimiques de leur surface avec des composés proadhésifs tels que des acides gras et leurs dérivés, des composés à surface active (surfactants cationiques et anioniques, composés non ioniques contenant des groupes hydroxyle ou amine : glycols, polyglycols, amines, aminoacides,...) ou des agents couplants (silane, titanate, borate).

De nombreuses études ont été effectuées sur la modification de la surface de charges introduites dans une matrice polyuréthane. Des surfactants, agents couplants et acides gras ont été ajoutés à des charges de silice, silicate de calcium, kaolin enrichi, carbonate de calcium précipité, talc, craie naturelle...

Ces études permettent de tirer les conclusions suivantes (dans le cas des polyuréthanes) :

- les polyuréthanes à la différence de beaucoup d'autres polymères voient leurs propriétés mécaniques (module, et surtout limite élastique) énormément augmentées uniquement par l'ajout de charges non traitées [58]

- les propriétés obtenues varient avec la quantité de composés proadhésifs utilisés [58]

- les agents couplants silane et titanate sont plus efficaces que les surfactants pour la modification de la surface des charges : ils donnent aux charges étudiées une très bonne hydrophobie [59]

- on constate un grand effet des aminosilanes sur l'amélioration du renforcement des élastomères uréthane: ce renforcement est associé à l'interaction chimique entre les groupes amines du silane et les groupes isocyanate de l'élastomère uréthane [58] [59] [60]

- le mercaptosilane donne des résultats corrects mais moins importants [60]

- seules les silices, les silicates de calcium, et le kaolin tous les trois modifiés avec des aminosilanes, augmentent de façon marquante la résistance et le module élastique des composites uréthanes [59] [60]

- La modification la plus intéressante de la silice (propriétés-coût) est obtenue avec 2 parties en poids d'aminosilane (A1100) pour 100 parties de silice [60]

CONCLUSION :

En ajoutant des charges à des matériaux polyuréthanes il est notamment possible de les renforcer ainsi que d'améliorer leurs propriétés de mise en oeuvre, d'adhésion et d'isolation sonore, leurs propriétés diélectriques et leur résistance au feu. Une modification de la surface des charges (minérales) peut améliorer encore certaines de ces propriétés.

Cependant l'ajout de charges a des conséquences néfastes sur les propriétés des polyuréthanes ayant subi un vieillissement hygrothermique.

TROISIEME PARTIE:

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

GENERALITES

- 1 - **STOY W. S.** Fillers. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Second Edition. Edited by J.Wiley. 1985 .Vol 7, p. 53-73
- 2 - **LEE Stuart M.** Embedding. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Second Edition. Edited by Wiley. 1985. Vol. 5, p. 792-828
- 3 - **QUESLEL J.P., MARK J.E.** Fillers in elastomers - Rubber Elasticity and Characterization of Networks. *Comprehensive Polymer Science*. Edited by C. Booth, C. Price. Vol 2, p. 303-305

I - INFLUENCE DES CHARGES SUR LE RENFORCEMENT DU POLYURETHANE (PROPRIETES MECANIQUES, PROPRIETES VISCOELASTIQUES)

- 4 - **KRYSZTAFKIEWICS A., MAIK M.** Modified precipitated silicas as polyurethane fillers. *Colloid and polymer science*, 1987, Vol. 265, No 8, p 704-710
- 5 - **FELDMAN D., LACASSE M.A.** Polymer-filler interaction in polyurethane kraft lignin polyblends. *Journal of applied polymer science*, 1994, Vol. 51, No.4, p 701-709
- 6 - **VARMA A.J., DESHPANDE M.D., NADKARNI V.M.** Morphology and Mechanical properties of Silicate Filled Polyurethane Elastomers Based on Castor Oil and Polymeric MDI. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1985, N° 132, p. 203-209
- 7 - **FURUKAWA M., YOKOYAMA T.** Mechanical properties of organic-inorganic polyurethane elastomers - I: Al(OH)₃-polyurethane composites based on PPG. *Journal of applied polymer science*, 1994, Vol. 53, No. 13, p 1723-1729
- 8 - **CUNNINGHAM R. L., CARR M. E., BAGLEY E.B., NELSEN T. C.** Modification of urethane-foam formulations using Zea mays carbohydrates. *Starch/Staerke*, 1992, Vol. 44, No 44, p. 141-5
- 9 - **SUZUKI S., LEINFELDER K.F., TSUCHITANI.** Effect of particle variation on wear rates of posterior composites. *American Journal of Dentistry*, 1995, Vol. 8, No 4, p. 173-8
- 10 - **LANG B.R., JAARDA M., WANG R.F.** Filler particle size and composite resin classification systems. *Journal of Oral Rehabilitation*, 1992, Vol. 19, No 6, p. 569-84
- 11 - **WHITE S.N., YU Z.** Physical properties of fixed prosthodontic, resin composite luting agents. *Int ernational Journal of Prosthodontics*, 1993, Vol. 6, No 4, p. 384-9
- 12 - **SEKIYA K., OKAMOTO A., FUKUSHIMA M., IWAKU M.** In vivo wear pattern of experimental composite resins containing different filler components. *Dental Materials Journal*, 1994, Vol. 13, No 1, p. 36-46
- 13 - **FERRACANE J.L., CONDON J.R.** Post-cure heat treatments for composites : properties and fractography. *Dental Materials*, 1992, Vol. 8, No 5, p. 290-5

- 14 - **DERRIEN G., STURTZ G.** Comparison of transverse strength and dimensional variations between die stone, die epoxy. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 1995, Vol. 74, N° 6, p. 569-74
- 15 - **SUZUKI S., LEINFELDER K.F.** An in vitro evaluation of a copolymerizable type of microfilled composite resin. *Quintessence International*, 1994, Vol. 25, No 1, p. 59-64
- 16 - **SULIMAN A.H., BOYER D.B., LAKES R.S.** Polymerization shrinkage of composite resins : comparison with tooth deformation. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 1994, Vol. 71, No 1, p. 7-12
- 17 - **MAZER R.B., LEINFELDER K.F., RUSSELL C.M.** Degradation of microfilled posterior composite. *Dental Materials*, 1992, Vol. 8, No 3, p. 185-9
- 18 - **KOLUPAEV B.S., B.S., NIKITHUK V.I., BORDUYK N. A., VOLOSHIN O.M.** Composite materials with negative Poisson ratio. *Dopov. Akad. Nauk Ukr.*, 1993, No 12, p. 130-4
- 19 - **WANG K.J., SUE H.-J.** Investigation of impact fracture mechanisms of polyurethane/urea bumper fascia systems. *ANTEC '95*. Boston: Society of Plastics Engineers, 1995. Vol. 2--Materials, p.1758-1764
- 20 - **CAWSE J.L., STANFORD J.L.** Rubber-toughened polyurethane network and composite materials. *Polymer*, 1987, Vol 28, No 3, p 356-367
- 21 - **SAINI D.R., NADKARNI V.M., NIGAM KDP, GROVER P.D.** Tensile properties of highly filled magnetic polymeric composites. *Journal of composite materials*, 1987, Vol. 21, No 9, p 782-797
- 22 - **KOTHANDARAMAN H., VENKATARAO K., CHITHAMBARA THANOO B., KRISHNAMOORTHY V.N.** Synthesis, characterization, and propellant binder studies of new polyurethanes. *Journal of applied polymer science*, 1989, Vol. 38, No 12, p 2253-2268
- 23 - **GUPTA D.C., DEO S.S., WAST D.V., RAOMORE S.S., GHOLAP D.H.** HTPB-based polyurethanes for inhibition of composite propellants. *Journal of applied polymer science*, 1995, Vol. 55, No.8, p 1151-1155
- 24 - **LACASSE M., FELDMAN D.** Swelling and adhesion characteristics of lignin-filled polyurethane sealant. *Journal of adhesion science and technology*, 1994, Vol.8, No.5, p473-484
- 25 - **BICENARO J., BREWBAKER J.L.** Micromechanical design of elastomers. *ANTEC '95*. Boston: Society of Plastics Engineers, 1995. Vol. 2--Materials, p. 2542-2546.
- 26 - **GAHDE J., LOESCHKE I., SACHSE J., HILLER W., SCHULZ G., GOEHRING H.** Interaction of chromium compound with polyurethanes . *Adhesion (London)*, 1991, Vol. 15, p. 102-115

27 - WONG R.P., BENSON R.S. Fracture behavior of polyurethane-calcium chloride blends. *Biomaterials Mechanical Properties*. Race St.: ASTM, 1994. No STP1173, p. 245-255

28 - HEUILLET P., ROUMAGNAC P., DUGAUTIER L., MEYER P. Modelling elastic properties. *Rev. G. Caout. Plast.*, 1995, No 741, p. 63-75

29 - NEDEV M., KARADIMOVA E. On some aspects of the reinforcement by fillers in vulcanizates. Part I. The chain structure of precipitated calcium carbonate and its influence upon the reinforcing effect in vulcanizates of butadiene-styrene rubber. *Kautsch. Gummi, Kunstst*, 1991, Vol. 44, No 12, p. 1133-4

II - INFLUENCE DES CHARGES SUR LES PROPRIETES D'ADHESION DU POLYURETHANE

30 - MACIA-AGULLO T.G., FERNANDEZ-GARCIA J.C., TORRO-PALAU A., ORGILLES BARCELO A.C., MARTIN-MARTINEZ J.M. Hydrophobic or hydrophilic fumed silica as filler of polyurethane adhesives. *The Journal of adhesion*, 1995, Vol. 50, No. 4, p. 265-267

31 - FORD P. Thirty-fourth adhesion conference at JRTC. *Eur. Adhes.& seal*, juin 1996, Vol. 13, No 2, p. 29

32 - ROCHE A. A., DOLE P., BOUZZIRI M. Measurement of the practical adhesion of paint coatings to metal sheets by the pull-of and three point flexure tests. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 1994, Vol. 8, No 6, p. 587-609

III - INFLUENCE DES CHARGES SUR LES PROPRIETES D'ISOLATION SONORE DU POLYURETHANE

33 - CAILLAUD J.L., DEGUILLAUME S., VINCENT M., GIANNOTTA J.C., WIDMAIER J.M. Influence of a metallic filler on polyurethane formation. *Polymer International*, 1996, Vol. 40, No.1, p. 1-7

34 - HUANG WEIBO, ZHAN FENGCHANG Studies on the dynamic mechanical and damping properties of polyether urethane and epoxy composites. *Journal of applied polymer science*, 1993, Vol. 50, No.2, p277-283

IV - INFLUENCE DES CHARGES SUR LA MISE EN OEUVRE DU POYURETHANE

35 - SAINI D.R., SHENOY A.V., NADKARNI V.M. Melt rheology of highly loaded ferrite-filled polymer composites. *Polymer composites*, 1986, Vol. 7, No 4, p 193-200

36 - CHEN Chin Hsing, MA Chen Chi M. Pultruded fiber reinforced blocked polyurethane (PU) composites. II. Processing variables and dynamic mechanical properties. *Journal of applied polymer science*, 1992, No. 46, No 6, p. 949-57

37 - SAURABH NAI, FISA B. Mica as a reinforcement for polyurethane RIM. *Journal of reinforced plastics and composites*, 1997, Vol. 6, No 4, p 319-330

38 - SANNS Jr. F. Improved RRIM polyurea body panels. *Polyurethanes 90, Proceedings of the SPI-33rd annual technical/marketing conference*. Journal of Cellular Plastics, 1992. Vol. 28, No 1, p. 14-23

39 - CHOUMER S., CRAND E., THIBAUD B. Analysis and effect of filled polyurethane matrix systems on RRIM processing. *Composites (France)*, 1991, Vol. 31, No 3, p. 121-124

40 - BECKER J., SHMIDT H.U., MATZKE G., SCHLOTTERBECK D.G. New filler and reinforcement technology for RRIM systems. *Polyurethanes 90*. New York : Society of the Plastics Industry, 1990. p. 453-460 (livre)

41 - ADAMSKY A.F. Reaction injection moulding. *Modern Plastics Encyclopedia*, 1996, p. 162-170

42- NAKAMURA M., CHIBA T., MATSUMURA I. Reinforcement fillers for RRIM. *Polyurethanes World Congr. Proc.* Lancaster : Technomic, 1991. p 841-848

43 - GAMBIROZA N., HRASTE M., MENCER J.H. Rheology of a polyurethane composite propellant and properties of a filler particle system. *New polymeric materials*, 1993, Vol. 4, No1, p 13-18

V - INFLUENCE DES CHARGES SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES, DU POLYURETHANE (+ PROPRIETES ELECTRIQUES ET MAGNETIQUES)

44 - BANHEGYI G., RHO M.K., CHIEN J.C.W., KARASZ F.E. Relaxation properties of some segmented polyurethane- CaCO_3 composites : a dielectric study. *Journal of polymer science - Part B Polymer physics*, 1987, Vol. 25, No 1, p 57-69

45 - GUPTA G., YEE H. EMI effectiveness of conductive composites. *Annua. Tech. Conf.-Soc. Plast. Eng.*, 1991, Vol. 49, p. 566-70

46 - NGUYEN H.V., SRINIVASAN T.T., NEWNHAM R.E., BHALLA A.S. Magnetic levitation above the superconducting $\text{YBa}_{\text{sub } 2} \text{Cu}_{\text{sub } 3} \text{O}_{\text{sub } 7-x}$ /polymer 0-3 and 2-2 composites. *Journal of materials science in electronics*, 1991, Vol. 2, No 3, p. 177-182

VI - INFLUENCE DES CHARGES SUR LA RESISTANCE AU FEU DU POLYURETHANE

47 - HORNSBY P. R. The application of mineral hydrated mineral fillers as fire retardant and smoke suppressing additives for polymers. *Macromol. Symp.* 1996, N° 108, p. 203-219

48 - DOLUI S.K. Unusual effect of filler (CaCO_3) on thermal degradation of polyurethane. *Journal of applied polymer science*, 1994, Vol. 53, No.4, p 463-465

49 - POWELL S.J., EVANS J.R.G. The structure of ceramic foams prepared from polyurethane-ceramic suspensions. *Mater. Manuf. Process.*, 1995, Vol. 10, No 4, p. 557-771

50 - MOORE S. E., BHATTACHARJEE D., DRESSEL D. Flammability characteristics of CO₂ blown rigid polyurethane spray foam. *Polyurethanes 94, Proc. polyurethanes Conf.* New York : Soc. Plast. Ind., 1994. p. 418-27

51 - VANSPEYBROECK Rony S. L., SEWELL Rob A., THOEN Johan A. Horizontal burn test at different oxygen levels : a small-scale screening test for flexible polyurethane foam with excellent correlation to the BS 5852 Part 2 source 5. *Proc. SPI Annu. Tech/Mark. Conf.*, 1990, Vol. 33, p. 134-46

VII - INFLUENCE DES CHARGES SUR L'ABSORBANCE UV DU POLYURETHANE

52 - PARKER A.A., MARTIN E.S., CLEVER T.R. Aluminium trihydroxide (ATH) : a UV transparent filler for UV-curable coatings. *JCT, Journal of coatings technology*, 1994, Vol. 66, No. 829, p39-46

VIII - VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DU POLYURETHANE CHARGE

53 - DON TRONG-MIN, WEN-YEN CHI, KUO-HUANG HSIE. The thermal aging of filled polyurethane. *Journal of applied polymer science*, 1991, Vol. 43, No 12, p 2193-2199

54 - WEN-YEN CHI, DIND-KUO DIN, CHAO-CHENG CHE. Hygroscopic-aging behavior of pure and NaCl filled polyurethane rubber. *Journal of applied polymer science*, 1991, Vol. 43, No 12, p 2175-2185

55 - GEIßLER A., WEINHÖTZ C. Mesure du changement microscopique des matériaux composites après leur conditionnement en milieu humide. *Composites*, 1987, N°1, p.6-7

56 - GUPTA D.C., WAST D.V., TAPASWI M.A., NIGADE B.N. Effect of diisocyanate structure on thermal degradation of polyurethanes. *Macromolecular reports*, 1994, Vol. 31, No. 5, p613-625

57 - INDRANI D.J., COOK W.D., TELEVANTOS F., TYAS M.J., HARCOURT J.K. Fracture toughness of water-aged resin composite restorative materials. *Dent Mater*, 1995, Vol. 11, No 3, p. 201-7

IX - EFFET DE LA MODIFICATION DES CHARGES MINERALES SUR LES PROPRIETES DU POLYURETHANE

58 - DOMKA L. Modification estimate of kaolin, chalk and precipitate calcium carbonate as plastomer and elastomer fillers. *Colloid and polymer science*, 1994, Vol. 272, No. 10, p 1190-1202

59 - KRYSZTAFKIEWICZ A. Surface-modified fillers for reinforcing elastomers. *Surface & coatings technology*, 1988, Vol. 35, No 1-2, p 151-170

60 - KRYSZTAFKIEWICZ A., MAIK M., RAGER B. Comparison of waste silica fillers modified with various proadhesive compounds. *Journal of materials science*, 1992, Vol. 27, No 13, p 3581-3588

61 - KRYSZTAFKIEWICZ A., RAGER B., MAIK M. Surface modification of highly dispersed rubber fillers and pigments by titanate proadhesive and hydrophobic compounds. *Colloid and polymer science*, 1994, Vol. 272, No.12, p1547-1559

62 - VILENSKII V.A., KOSTYUK L.I., SHTOMPEL V.I., LIPATNIKOV Y.N., LEBEDEV Y.V., SHANDRUK M.I., KERCHA Y.Y. Effect of 'Gamma' - aminopropyltriethoxysilane on structure and thermophysical properties of filled polyurethanes. *Polymer science*, 1991, Vol. 33, No 11, p 2310-2317

63 - KRYSZTAFKIEWICZ A. Modification of waste silica by silanes and titanates and their use as reinforcing fillers in elastomer composites. *Journal of adhesion science and technology*, 1988, Vol. 2, No 3, p 203-213

64 - PENNINGS A.J., BOS M., VAN DAM G.W., JONGSMA T., BRUIN T. The effect of filler surface modification on the mechanical properties of hydroxyapatite-reinforced polyurethane composites. *Composite Interfaces*, 1995, Vol. 3, No 2, p. 169-176

65 - DOMKA L. Surface modified precipitated calcium carbonates at a high degree of dispersion. *Colloid Polymer science*, 1993, Vol. 271, No 11, p. 1091-9

66 - MOHSEN N.M., CRAIG R.G. Effect of silanation of fillers on their dispersability by monomer systems. *Journal of Oral rehabilitation*, 1995, Vol. 22, No 3, p. 183-9

INFLUENCE DES CHARGES SUR LES PROPRIETES THERMIQUES DU POLYURETHANE

67 - THOMPSON Edward V. Thermal Properties. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Second Edition. Edited by J. Wiley. 1985. Vol. 16, p. 711-747