

**BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR****PEINTURES, ENCRE ET ADHÉSIFS**  
**CHIMIE APPLIQUÉE AUX MATÉRIAUX****Dominante adhésifs****Durée : 4 h 00****Coefficient : 6**

*La clarté des raisonnements et la qualité de la rédaction interviendront pour une part importante dans l'appréciation des copies.*

**Matériel autorisé :****Calculatrice conformément à la circulaire n°99-186 du 16/11/1999**

*Sont autorisées toutes les calculatrices de poche, y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimantes.*

*Le candidat n'utilise qu'une seule machine sur la table. Toutefois, si celle-ci vient à connaître une défaillance, il peut la remplacer par une autre.*

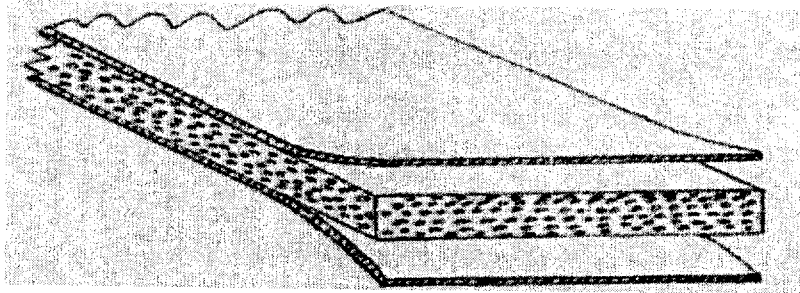
*Afin de prévenir les risques de fraude, sont interdits les échanges de machines entre les candidats, la consultation des notices fournies par les constructeurs ainsi que les échanges d'informations par l'intermédiaire des fonctions de transmission des calculatrices.*

**Tout autre matériel est interdit**

*Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.  
Ce sujet comporte 8 pages numérotées de 1/8 à 8/8.*

## 1. Préconisation

Le principe du panneau sandwich est d'assembler trois couches de matériaux différents, chacun des matériaux remplissant une ou plusieurs fonctions du panneau. La couche centrale (« âme ») est la partie la plus épaisse. Elle apporte au panneau ses propriétés d'isolation (thermique ou acoustique) et sa rigidité (structure en nid d'abeille). Les couches extérieures (« peaux ») donnent au panneau d'autres propriétés mécaniques et son aspect extérieur.



Les portes d'accès des wagons de métro et de RER sont des panneaux sandwich constitués d'une âme en nid d'abeilles en aluminium et de peaux en aluminium. Les peaux sont collées à l'âme.

1.1. Etablir le cahier des charges de l'adhésif.

1.2. Citer quatre contrôles à effectuer sur l'assemblage collé.

1.3. Parmi les adhésifs proposés ci-dessous, lequel choisiriez-vous pour ce collage ? Justifier votre réponse.

- adhésif époxyde en film
- adhésif anaérobie
- adhésif thermodurcissable phénol-formaldéhyde
- adhésif plastisol

## 2. Choix d'un adhésif

Le groupe automobile XXXX, fabricant étranger de voitures de sport de luxe, recherchait une solution de haut de gamme pour coller les 2 demi-coques de porte en composite (époxy renforcé fibre de verre) de la voiture de sport Léoparda.

La colle choisie a fourni une solution capable de résister à de fortes vibrations et compatible avec les exigences d'allègement des structures.

Dans tous les collages automobiles, l'accent doit également être mis sur les performances d'un adhésif en cas de chocs, voire même sur la robustesse sous des contraintes extrêmes, sans compromettre la stabilité dimensionnelle des composants collés.

L'application de l'adhésif doit être faite à température ambiante

Un fournisseur a proposé 3 colles à ce client : 2015, 2022 et 2027. Les caractéristiques de ces colles sont données en annexe.

2.1. A quoi correspond le durée de vie de l'adhésif à 23°C ?

2.2. Qu'appelle t'on résistance au cisaillement ?

2.3. Doit on faire un traitement de surface du support composite avant collage ? si oui lequel préconisez vous ?

2.4. Proposer une famille chimique de durcisseur pour la colle 2015 en précisant les propriétés qu'il apporte.

Quel est le mode de prise de la colle 2015 ? Ecrivez sous forme symbolique, en faisant apparaître les fonctions chimiques en jeu, la réaction chimique qui se produit lors de la formation du joint.

2.5. Même question pour la colle 2027

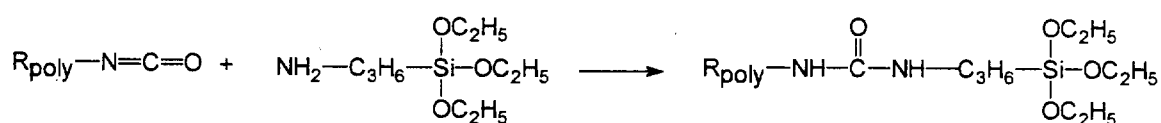
2.6. Proposez une famille chimique de durcisseur ou catalyseur pour la colle 2022

2.7. Le client a finalement sélectionné la colle 2015. Expliquez ce choix

### 3. formulation

Les mastics polyuréthanes silylés (notés SPUR) sont des mastics monocomposants. Comparés aux mastics polyuréthanes monocomposants « traditionnels », les mastics polyuréthanes silylés ont une prise plus rapide, une meilleure élasticité, de meilleures propriétés d'adhésion sur l'aluminium, le verre, le béton et les matières plastiques, une bonne résistance au vieillissement et sont exempts de résidus isocyanates toxiques.

Le polymère silylé est obtenu par réaction d'un aminosilane sur un polymère polyuréthane monocomposant « classique » :



polyuréthane monocomposant

aminosilane

polyuréthane silylé

La prise des polyuréthanes silylés est similaire à celle des mastics silicones monocomposants.

La formule d'un mastic polyuréthane silylé est donnée ci-dessous.

Nature chimique	p.h.r
polyuréthane silylé	100
carbonate de calcium traité à l'acide stéarique	100
silice pyrogénée hydrophobe	6
dioxyde de titane hydrophobe	2
diisodécylphtalate	40
HALS	2
silanes	2,5
sel d'étain	0,06

3.1. Définir le poids équivalent isocyanate  $E_{\text{NCO}}$  puis décrire une méthode de détermination expérimentale. Le fournisseur indique rarement cette donnée. A partir de quelle donnée peut-on déterminer le poids équivalent isocyanate  $E_{\text{NCO}}$  ?

3.2. Le polyuréthane monocomposant utilisé lors de la synthèse du polymère silylé est obtenu à partir de polyisocyanate TMXDI, d'éthylèneglycol et d'un polyol X.

3.2.1. Le TMXDI est un polyisocyanate aliphatique. Quelles sont les principales différences de propriétés apportées à l'adhésif quand on remplace un polyisocyanate aliphatique par un polyisocyanate aromatique ?

3.2.2. Pourquoi ajoute-t-on l'éthylèneglycol au polyol X ?

3.2.3. On veut 100 g de polyuréthane monocomposant à 10 % de fonction isocyanate (fraction massique) à partir du durcisseur TMXDI (poids équivalent en isocyanate  $E_{\text{NCO}} = 31 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et d'un mélange composé de 95 % de polyol (poids équivalent en hydroxyle  $E_{\text{OH}} = 2003 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et de 5 % d'éthylèneglycol (poids équivalent en hydroxyle  $E'_{\text{OH}} = 31 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

3.2.3.1. Calculer le poids équivalent en hydroxyle du mélange.

3.2.3.2. Calculer la masse de durcisseur TMXDI à ajouter au mélange pour avoir 100 g de polyuréthane monocomposant à 10 % de fonction isocyanate (fraction massique).

3.3. Quel est le rôle de la silice pyrogénée ? Pourquoi est-elle hydrophobe ?

3.4. Quel est le rôle du diisodécylphtalate ?

3.5. Quel est le double rôle des silanes ?

3.6. Que signifie HALS ? Quel est son rôle ? Donner un exemple de HALS.

3.7. On s'intéresse au mode de prise du mastic :

3.7.1. Ecrire la réaction de prise pour un polyuréthane monocomposant « classique ».

3.7.2. Ecrire la réaction de prise pour un silicone monocomposant « classique ».

3.7.3. Ecrire la réaction de prise pour un polyuréthane silylé.

#### 4. Expertise

Une fromagerie industrielle a été construite il y a un an. Les murs en ciment de cette fromagerie sont revêtus de carrelage en céramique . Après un an d'utilisation, on constate que les carrelages se décollent un à un et que les joints semblent attaqués. En utilisation normale, les carrelages de cette fromagerie subissent des nettoyages fréquents avec des détergents puissants. La colle utilisée pour le collage des carrelages muraux est une colle classique de type styrène acrylique en phase aqueuse avec un fort pourcentage de charges.

Lister les causes possibles de ce problème et proposer des solutions.

## 5. Physico-chimie

Le dégraissage des supports métalliques s'effectue majoritairement avec des solvants chlorés (comme le trichloroéthylène). Du fait de leur grande stabilité, ces solvants ne se décomposent pas dans la troposphère et peuvent ainsi participer à la réaction de destruction de la couche d'ozone.

On demande de déterminer un solvant de substitution au trichloroéthylène.

### 5.1. Paramètres de solubilité

Les solvants de dégraissage peuvent agir par un mécanisme de dissolution des graisses.

5.1.1. Le tableau ci-dessous donne les paramètres de solubilité de trois solvants selon le système de Hansen. Donner la signification physique de ces paramètres ainsi que leur unité.

<b>solvant</b>	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$
<b>trichloroéthylène</b>	8,8	1,5	2,6
<b>diacétone alcool</b>	7,7	4,0	3,4
<b>acétone</b>	7,6	5,1	3,4

5.1.2. L'huile de vaseline est utilisée comme modèle d'impureté grasse à éliminer. Le volume de solubilité de l'huile de vaseline est une boule de centre O (8,5 - 0,5 - 1,5) et de rayon  $R = 3,2$  dans le système de coordonnées ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ). Quels sont les solvants capables de dissoudre l'huile de vaseline ? On demande de justifier la réponse. On rappelle que la distance  $D$  séparant un point quelconque au centre de la sphère de solubilité de l'huile de vaseline est donnée par la relation  $D = [4.(\delta_d - 8,5)^2 + (\delta_p - 0,5)^2 + (\delta_h - 1,5)^2]^{0,5}$

5.1.3. Conclure sur la possibilité de remplacer le trichloroéthylène par un des solvants de la question 5.1.1.

## 5.2. Tension superficielle

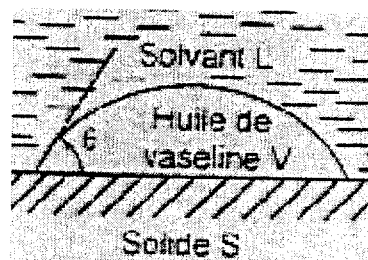
Les solvants de dégraissage peuvent aussi agir par décollement de la goutte de graisse de son support.

5.2.1. Le tableau ci-dessous donne les énergies superficielles des trois solvants et de l'huile de vaseline qui sert toujours de modèle d'impureté grasse à éliminer. Donner l'unité de l'énergie superficielle  $\gamma_{\text{composé}}$  et le principe d'une des méthodes permettant sa détermination expérimentale.

<b>solvant</b>	<b>énergie superficielle</b> $\gamma_{\text{composé}}$
<b>trichloroéthylène</b>	26,5
<b>diacétone alcool</b>	31,0
<b>acétone</b>	24,0
<b>huile de vaseline</b>	25,0

5.2.2. On dépose une goutte d'un liquide 1 sur un support métallique 2 placé dans l'air. Ecrire l'équilibre des forces s'exerçant sur le cercle de contact de la goutte puis en déduire la relation de Young-Dupré entre l'angle de contact et les énergies superficielles/interfaces.

5.2.3. L'angle de contact (voir schéma) d'une goutte d'huile de vaseline sur le support plongeant dans le diacétone alcool est supérieur à  $90^\circ$  alors qu'avec l'acétone le même angle est inférieur à  $90^\circ$ . Que peut-on en conclure sur le décollement d'une goutte d'huile.





## Annexe : Extrait de documentation du fournisseur

Adhésif		2015	2022	2027
Nature		Epoxy bicomposant	Adhésif méthacrylate bicomposant	Polyuréthane bicomposant
Apparence du mélange		Pâte thixotrope beige	Pâte jaune	Pâte beige
Utilisation		Excellent pour le collage des composites et des métaux	Excellent pour le collage des composites	Excellent pour le collage des composites et des thermoplastiques
Durée de vie de l'adhésif à 23°C	Dans la buse du mélangeur	40 min	10 min	8 min
	Sur 100 g de mélange	40 min	/	/
Temps requis pour atteindre la résistance au cisaillement sur aluminium	1 MPa à 23°C	4h	18 min	1.5 h
	50% de la résistance finale à 23°C	10h	30 min	10 h
	50% de la résistance finale à 60°C	40 min	/	40 min
Résistance au cisaillement sur aluminium à 23°C après durcissement complet (MPa)		17	25	14
Résistance au pelage sur aluminium à 23°C après durcissement complet (N/mm)		5	4	8
Température maximum offrant une résistance au cisaillement de 5N/mm <sup>2</sup>		100	100	60
Résistance	Chimique	bonne	excellente	moyen
	Température	bonne	moyen	moyen
	Eau	bonne	moyen	bonne
	Choc	bonne	excellente	bonne