

CORRIGE

Ces éléments de correction n'ont qu'une valeur indicative. Ils ne peuvent en aucun cas engager la responsabilité des autorités académiques, chaque jury est souverain.

CHIMIE APPLIQUEE AUX MATERIAUX - CORRIGE**Préconisation (8 points)**

Une société spécialisée dans l'agroalimentaire vous consulte pour le recouvrement de cuves. Ces cuves sont en acier, et sont destinées au stockage de jus de fruits.

1. Quelles devront être les principales qualités du revêtement ?

- *Techniques* : très bonne adhérence sur l'acier, résistance au milieu acide, au contact prolongé avec l'eau, propriétés anticorrosion et anti flash rust, résistance à l'abrasion.
- *Réglementaires* : peinture agréée pour le contact alimentaire, film chimiquement inerte, absence de métaux lourds, biorésistance (bactéries...)

(2 points)

2. Quel type de liant peut-on employer ici ? Justifiez votre choix.

Epoxy bicomposant : très bonne adhérence sur métaux, tenue chimique et mécanique, inertie du film.

(2 points)

3. Indiquez brièvement les autres paramètres de la formulation : matières premières, additifs, solvants éventuels.

Formule sans solvant

CPV = 30 / 35

Pigments anticorrosion, ...

(2 points)

4. Quelles seront les préparations de surface à mettre en œuvre ?

Dégraissage, nettoyage, rinçage, phosphatation (éventuellement sablage)

(1 point)

5. Quel système d'application préconisez vous ? Comment se fera le séchage ?

Pistolet airless (bicomposant), séchage air.

(1 point)

Expertise (7 points)

Vous êtes appelés par votre client fabricant de skis, car tout un lot de skis « free ride » nouveaux modèles, qui a été testé comme d'habitude par une mise à disposition de matériel auprès de l'UCPA, revient de ce test avec de très nombreux éclats et fissurations sur les faces supérieures.

Le revêtement qui a été appliqué sur ces nouveaux modèles, pour lequel votre labo a mis au point une formule spécifique et fabriqué un lot « pilote » de 100kg, est constitué d'un seul vernis transparent Polyuréthane Acrylate réticulable U.V., appliqué en direct sur un plastique polyuréthane également.

Quelles peuvent être les causes de ces désordres, et comment y remédier ?

Causes (4 points): Mauvaise réticulation (temps, lampe UV), revêtement trop rigide, chocs.

Remèdes (3 points) : Reformulation avec système plus souple.
Vérifier réticulation

Formulation (15 points)

- 1) Formulez (à 1000g) un Revêtement Semi Epais, d'imperméabilité de façade, respectant les critères suivants :
- Extrait sec pondéral de la peinture : 55%
 - Coupage Acrylique / PUD : 60 / 40 en masses sèches
 - Composition massique du mélange pulvérulent :
 1. TiO₂ 100
 2. CaCO₃ fin 100
 3. CaCO₃ moyen 50
 4. Talc fin 10
 - CPV, vous devez choisir celle qui correspond le mieux à votre besoin technique entre : 40 et 65%
 - Autres informations complémentaires : voir ANNEXE

(10 points)

- 2) Calculez la CPV Critique de ce produit à partir des prises d'huiles, sachant que cette méthode est approximative.
(3 points)

- 3) Quelles sont les qualités demandées au revêtement pour avoir l'appellation « imperméabilité de façade » ?

Epaisseur forte, souple pour déformation du support
(2 points)

par les masses							
	masse	densité	volume	%v	Vp	40.00	m p
TiO ₂ 2310	100.00	4.00	25.00	0.29716981	11.8867925		47.55
CaCO ₃	100.00	2.70	37.04	0.44025157	17.6100629		47.55
CaCO ₃ moyen	50.00	2.70	18.52	0.22012579	8.80503145		23.77
Talc	10.00	2.80	3.57	0.04245283	1.69811321		4.75
P5	0.00	2.85	0.00	0	0		0.00
P6	0.00	1.00	0.00	0	0		0.00
P7	0.00	1.00	0.00	0	0		0.00
P8	0.00	1.00	0.00	0	0		0.00
	260.00		84.13	1.00	40.00		123.62 mp

						60.00			
coupage	masse sec	densité sec	volume	%v	VI	60.00	m sec	ES	m li
Acrylique	60.00	1.08	55.81	0.61	36.88		39.64	0.55	72.
PUD	40.00	1.14	35.00	0.39	23.12		26.43	0.40	66.
LC	0.00	1.15	0.00	0.00	0.00		0.00	0.80	0.
LD	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.60	0.
LF	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.70	0.
	100.00		90.81	1.00	60.00		66.07		138.

Volatils totaux

m sec totale		189.69
ES poids peint		0.55
m totale peinture		344.90
volatils totaux		155.20

Additifs	masses
Dispersant	2.47
Antimousse	1.72
Biocide	0.69
TEA	0.99

Solvants à rajouter (coupage)
total 72.07

Epaissi PU	5.17
	11.05

Répartition par solvant		proport.
Eau	72.07	1.00
S2	0.00	0.00
S3	0.00	0.00
S4	0.00	0.00
	72.07	1.00

BTS formu	juin-06	
	masses	pour 1000g
Acrylique	72.08	208.98
PUD	66.07	191.57
LC	0.00	0.00
LD	0.00	0.00
LF	0.00	0.00
TIO2 2310	47.55	137.86
CaCO3	47.55	137.86
CaCO3 moyen	23.77	68.93
Talc	4.75	13.79
P5	0.00	0.00
P6	0.00	0.00
P7	0.00	0.00
P8	0.00	0.00
Dispersant	2.47	7.17
Antimousse	1.72	5.00
Biocide	0.69	2.00
TEA	0.99	2.87
Epaissi PU	5.17	15.00
Eau	72.07	208.97
S2	0.00	0.00
S3	0.00	0.00
S4	0.00	0.00
total	344.90	1000.00

Matières Premières (15 points)

1. Le Foamex 825 est un copolymère polyether-siloxane utilisé comme agent antimousse. Indiquez sa formule chimique.
 - a. A quoi est due la formation de mousse lors d'une fabrication ?

Lors de la fabrication : incorporation d'air dans le milieu en raison de l'agitation à grande vitesse.

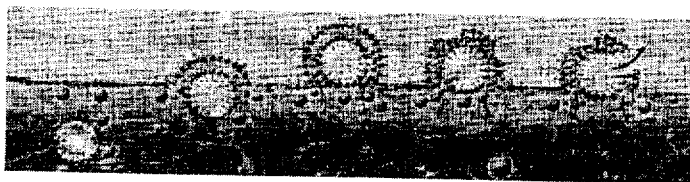
Présence de nombreux tensioactifs dans la formule : les tensioactifs stabilisent les interfaces donc favorisent les bulles d'air dans le milieu. La mousse est également stabilisée par une viscosité élevée.

(1 point)

b. Expliquez le mode d'action de cet additif ; illustrez votre réponse par un schéma.

Antimousse : composé très hydrophobe qui déstabilise la couche de tensioactifs et donc « troue » les bulles.

(1 point)



c. Donnez un ordre de grandeur pour le HLB d'un antimousse en justifiant votre réponse.

$1 < \text{HLB} < 3$: cf quest. précédente, la molécule doit être très hydrophobe.

(2 points)

2. Comparez les propriétés physico-chimiques du talc et du CaCO_3 (3 points)

Forme : talc = lamellaire ; carbonate = sphérique Prises d'huile différentes

Talc : antisédimentation

Dureté : carbonate plus tendre

(3 points)

3. L'annexe mentionne : TiO_2 : densité 4.0, prise d'huile 20% en masse

Quelles informations importantes devez-vous vérifier sur la fiche technique pour pouvoir utiliser ce TiO_2 en Revêtement Semi Epais, d'imperméabilité de façade ;

Pigments pour l'extérieur (qualité non farinante)

(1 point)

Expliquez le phénomène qui peut intervenir en utilisant du TiO_2 non approprié en revêtement de façade ? (3 points)

Traitement de surface silice-alumine : filtration UV + TiO_2 sous forme rutilé

Phénomène : destruction du liant par photooxydation ; création de radicaux libres avec les UV puis oxydation avec l'air.

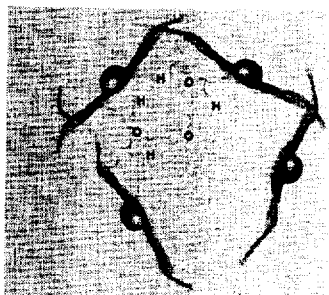
(2 points)

2. gel de bentonite est un épaississant efficace en milieu organique. Rappelez la nature chimique ainsi que la structure des particules de bentonite.

Silice/Particules lamellaires de silice (1 point)

a. Expliquez le mode d'action de ce composé.

Les particules sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène.



(0,5 point)

- b. Quel sera son effet sur la rhéologie du produit ? Quels défauts permet-il d'éviter dans les produits en phase solvant ?

Effet pseudoplastique + thixotropie.
Permet principalement d'empêcher la sédimentation.

(0,5 point)

- c. L' Acrysol RM-12W est également un agent rhéologique, mais il s'agit cette fois d'un polyuréthane associatif. Donner la formule générale d'un polyuréthane.

(1 point)

PU : $-(A-NH-CO-O-B-O-CO-NH-)_n-$

- d. Ce polymère a été modifié chimiquement afin d'obtenir un effet associatif ; quel type de groupement a-t-on greffé ? Quel est l'intérêt de cette modification ?

Groupes hydrophobes : permet des liaisons hydrophobes très fortes et donc formation d'un réseau.

PU modifié hydrophobiquement :

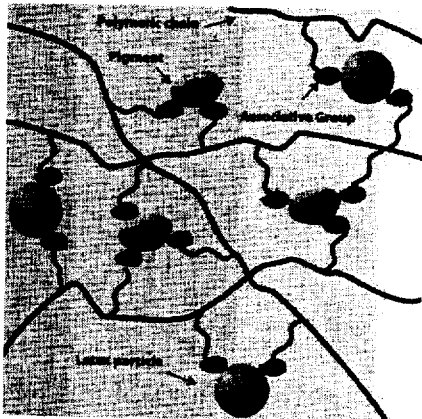


Hydrophobe Hydrophile Hydrophobe

(1 point)

- e. Décrivez le mode d'action d'un épaississant associatif, et rappelez les conséquences de son utilisation sur la rhéologie du produit.

Effet associatif :



Effet sur la rhéologie : viscosité à haut gradient + éventuellement thixotropie (effet associatif, à partir d'une certaine concentration).

(1 point)

Physico Chimie (15 points)

1. Décrivez 2 méthodes expérimentales permettant de déterminer la CPVC (3 points).

Perméabilité d'un film (10 peintures).

Résistance à l'encrassement

« test du tendu » (cf tio2 Kronos)

(3 points)

2. Qu'est ce que la TMF ?

Température Minimale de Formation du Film : en dessous, coalescence impossible.

(1 point)

Comment peut on la faire varier dans une formulation ?

Ajout de cosolvants.

(1 point)

Qu'est ce que la Tg ?

Température de transition vitreuse.

(1 point)

Quelle est sont influence sur les propriétés d'un revêtement ?

Souplesse, résistance, résistance à l'encrassement.

(1 point)

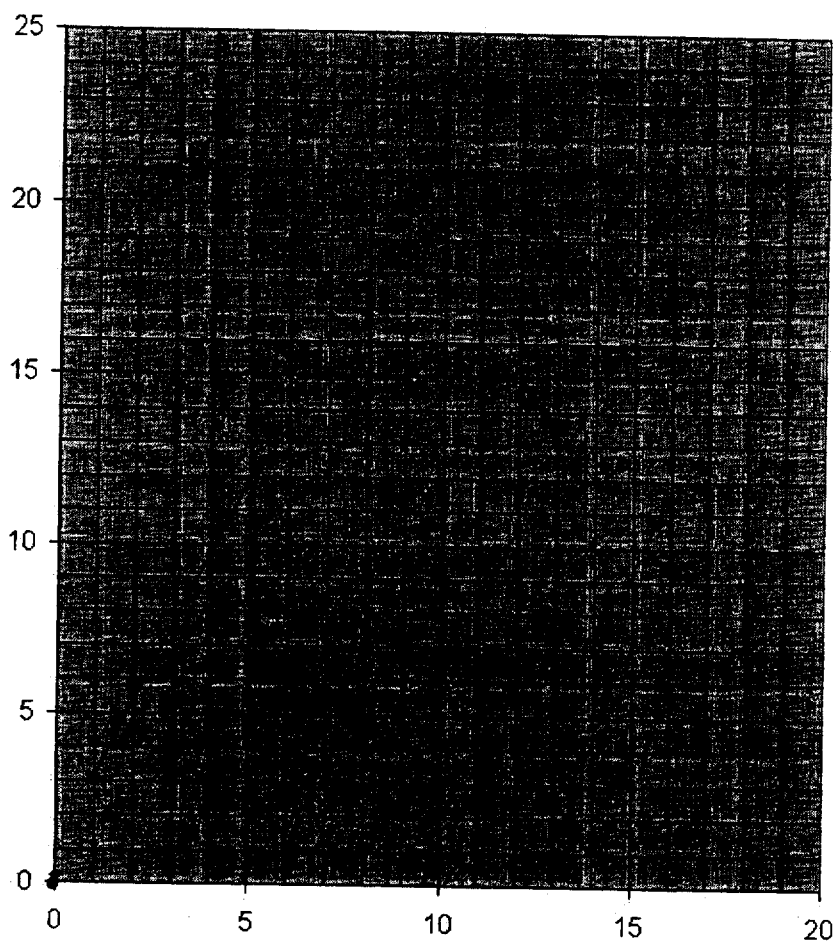
Si on fait varier la TMF d'une formulation, cela fait-il varier la Tg ? Justifiez votre réponse.

NON : Tg = propriété du polymère seul.

(1 point)

3. On désire déterminer la zone de solubilité d'un polymère dans le système Hansen à deux dimensions. Pour cela on a réalisé de nombreux tests de solubilité du polymère dans différents solvants :

Sachant que la centre du cercle de solubilité a pour coordonnées O (5.3.5.5), déterminez son rayon R.



$R = 2.3$
(3 points)

Vérifiez par calcul que la cyclohexanone est bien un solvant vrai du polymère.

« distance » cyclohexanone-centre :

$$d = \sqrt{[(6.3-5.3)^2 + (5.1-5.5)^2]} = 1.07 < 2.3 ; \text{ donc solubilité}$$

(2 points)

On désire solubiliser le polymère dans un mélange de trois solvants : xylène, nitrobenzène, 2-butoxy-éthanol. Déterminez (graphiquement) les proportions volumiques du mélange de manière à avoir un pouvoir solvant optimal. Vérifiez par le calcul la validité du résultat.

Graphiquement : xylène : 21 % nitrobenzène : 33 % 2-butoxy-éthanol : 46 %

Calcul : le barycentre des trois points des solvants affectés des coefficients 0.21, 0.33 et 0.46 correspond au centre du cercle.

(2 points)