

# 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.**

## CORRIGÉ

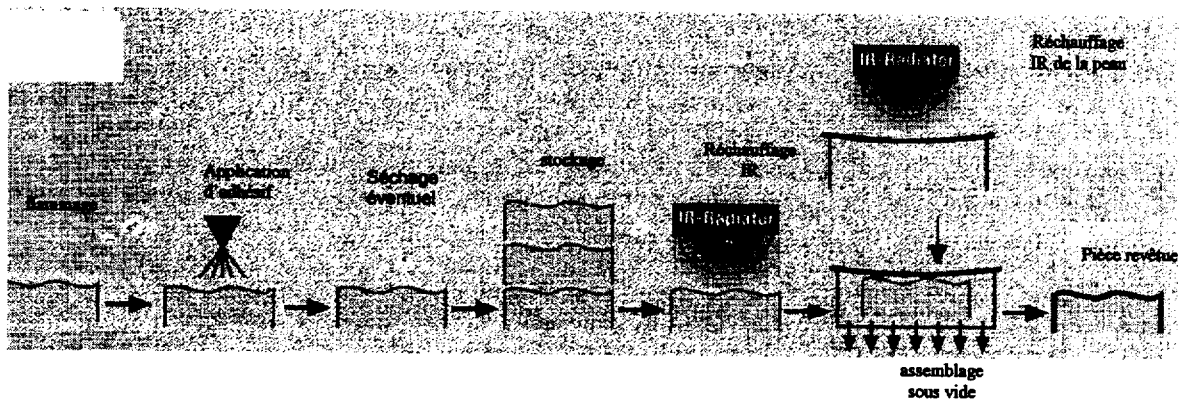
### Première partie : Préconisation et matières premières (23 points)

Un équipementier automobile produit des tableaux de bord à partir un bloc massif (tableau de bord) en polypropylène (PP) sur lequel est collée une « peau » constituée d'une mousse de PVC plastifié.

Le procédé utilisé est un procédé indirect appelé thermogainage ou thermo-lamination.

Le bloc en PP est tout d'abord traité par flammage puis encollé par pulvérisation manuelle. La colle peut, si besoin, être séchée par passage du bloc dans un tunnel de séchage à air chaud (température de l'air 110°C). Ensuite, les blocs peuvent être stockés 2 à 3 h. Ils sont alors repris, réchauffés à 40°C par passage sous des rampes Infrarouge, puis amenés au poste d'assemblage. Parallèlement, la peau en PVC plastifiée est également chauffée par une rampe infrarouge à 80°C, puis elle est plaquée sur le bloc. On vient faire le vide (pendant 5 minutes) entre la peau et le bloc pour assurer un bon plaquage, une bonne adhésion et éviter la formation de bulles. Le système assemblé est alors manipulé.

Schéma de principe :



#### 1- Établir le cahier des charges de cette application. (8pts)

##### Supports

Bloc : PP; rigide, lisse, imperméable, peu sensible aux solvants, sensible à la chaleur, basse E surf, traitement de surface flammage.

Mousse PVC : souple, ± rugueux, poreux, imperméable, présence de plastifiant, sensible aux solvants, sensible à la chaleur, E surf moyenne, pas de traitement de surface.

##### Mise en œuvre :

application en atelier par pulvérisation, + séchage et réactivation

Atelier : 15 à 35°C, humidité variable

Application manuelle : HSE à respecter

##### Adhésif :

ES de 20 à 50%

Grammage : faible : 50 -100 g/m<sup>2</sup>

Rhéologie : viscosité faible pour pulvérisation

Adhésif réactivable à la chaleur :

Temps de prise court

Prix : le plus bas possible

HSE : colle aqueuse

### Assemblage

Collage non structural

Durée de vie : 10 ans

Résistance : cisaillement, pelage

Viellissement :

- chaleur de -40 à + 100°C
- humidité
- migration plastifiant

2- *Préconiser une famille de colle utilisable parmi la liste suivante et justifier la réponse . (2pts)*

- *Colle acrylique phase aqueuse* : insuffisante en tenue thermique
- *Colle polyuréthane en phase aqueuse avec durcisseur isocyanate (teneur en durcisseur utilisée : 3% massique, pot life 6 h)* : oui idéale car PU propriétés suffisantes avec durcisseur : (tenue thermique, chimique, mécanique) pot life adapté à l'utilisation et phase aqueuse correcte car application manuelle
- *Colle polyuréthane en phase solvant avec durcisseur isocyanate (teneur en durcisseur utilisée : 3% massique, pot life 6 h)* : PU + pot life OK mais problème de solvant pour application manuelle
- *Hot melt base EVA*: tenue thermique insuffisante

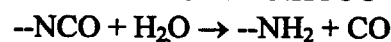
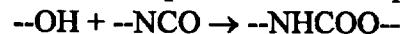
3- *On considère la colle polyuréthane en phase aqueuse avec durcisseur isocyanate (4pts)*

3.1- *Quel est le mode de prise de cette colle ? (1pt)*

colle en dispersion aqueuse : prise par diffusion de l'eau dans les supports et évaporation , ajout de durcisseur : réaction chimique entre PU et durcisseur généralement isocyanate

3.2- *Donner les équations de réaction possibles. (2pts)*

Plusieurs réactions possibles : celles qui doivent figurer :



3.3- *Quel est l'intérêt d'utiliser un durcisseur avec une colle polyuréthane en phase aqueuse ou phase solvant ? (1pt)*

colle PU en phase aqueuse donne un joint de colle thermoplastique, l'ajout de durcisseur crée des pontages entre les chaînes et donc une amélioration des propriétés (tenue thermique, chimique et mécanique)

4- *Comment appelle-t-on le procédé qui consiste à appliquer une colle sur un support, la sécher, venir la réchauffer puis afficher le deuxième support et réaliser l'assemblage ? Pourquoi utilise-t-on ce procédé avec une colle aqueuse ? (1pt)*

Réactivation thermique , car deux supports imperméables et grande surface de collage donc séchage classique d'une colle aqueuse impossible

5- Pourquoi utilise-t-on le flammage sur le polypropylène ? Décrire ce traitement. (1pt)

Flammage = traitement de surface car PP matériau basse  $E_{surf}$

Flammage : passage du PP dans la partie oxydante d'une flamme et donc oxydation de la surface par création de liaison chimiques type OH, CO, ...

6- Qu'est ce que le pot life ? Décrire une méthode permettant de le déterminer. (1pt)

durée de vie en pot : temps pendant lequel on peut utiliser une colle bicomposant à partir du mélange des deux constituants

mélange des deux constituants et suivi de viscosité en fonction du temps : pot life = temps au bout duquel le mélange a atteint une valeur donnée ou au bout duquel la viscosité a doublé.

7- Donner une formule type de hot melt base EVA, en indiquant le rôle et les pourcentages des constituants (3pts)

constituants	rôle	%
EVA	polymère de base	33
Résine tackifiante	Augmenter le pouvoir collant	33
Cire/paraffine	Abaisser la viscosité	33
antioxydant		1

8- Quelle est la formule chimique de l'EVA ? Indiquer les variations de propriétés de ce polymère, en fonction des pourcentages respectifs des monomères entrant dans sa composition . (3pts)



si % AV augmente : adhésion sur surface polaire  
allongement, flexibilité  
résistance à basse température

si % E augmente : adhésion sur surface apolaire  
résistance thermique

**Deuxième partie : Expertise et formulation (20 points)**

Un fabricant de sacs de voyage utilise une colle polychloroprène en phase solvant pour l'assemblage de cuir sur toile enduite de PVC (plastisol). Depuis peu, un certain nombre de réclamations de la clientèle sont survenues. Elles concernent toutes des problèmes de décollement de cet assemblage. Les informations que vous avez pu obtenir sont les suivantes : Le collage est fait manuellement par des opérateurs au moyen d'un pinceau dans l'atelier de montage des sacs. Ces opérateurs sont payés au rendement.

Le collage est fait sur la face externe du cuir et la face externe de la toile enduite.

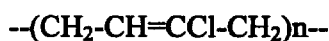
La formule de la colle utilisée est la suivante ( $d$  est la densité spécifique et  $S$  la surface spécifique) :

<i>parts</i>	<i>Matières premières</i>	<i>Propriétés des matières premières</i>
50	polychloroprène 1 (chips)	$d = 1,2$ – vitesse de cristallisation rapide
50	polychloroprène 2 (chips)	$d = 1,2$ – vitesse de cristallisation moyenne
2	antioxydant phénolique	$d = 1,1$
5	magnésie	$d = 3,6 - S = 150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
5	oxyde de zinc	$d = 5,0 - S = 45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
45	résine	$d = 1,2$
10	carbonate de calcium	$d = 2,7 - S = 20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} - D50 = 5 \mu\text{m}$
1	eau	$d = 1,0$
668	mélange de solvants	

1. Qu'est ce qu'un plastisol ? (1pt) :

suspension de PVC dans un plastifiant

2. Ecrire la formule chimique du polychloroprène (1pt)



3 Comment obtient-on industriellement les chips de polychloroprène ? (1pt)

polymérisation radicalaire en émulsion du chloroprène puis coagulation pour obtenir les chips

4. Quelle grandeur caractéristique des polymères est symbolisée par  $T_g$ ? Donner une estimation de cette grandeur pour le polychloroprène. (2pts)

température de transition vitreuse ,  $T_g$  :  $-40^\circ\text{C}$

5. *Quelle différence chimique explique la différence de vitesse de cristallisation des deux polychloroprènes ? Quelles sont les propriétés de l'adhésif qui dépendent de la vitesse de cristallisation du polychloroprène ? (2pts)*

Polychloroprène : 4 motifs structuraux possibles, selon ces motifs propriétés finales variables : taux et vitesse de cristallisation  
La cristallinité influence les propriétés mécaniques et la résistance chimique.  
La vitesse de cristallisation influence la vitesse de prise.

6. *Donner la formule chimique de la magnésie. (1pt)*

MgO

7. *Donner rôle de l'oxyde de zinc. (1pt)*

vulcanisant ou accélérateur de vulcanisation, accepteur d'acide

8. *Que signifie l'abréviation D50 pour le carbonate de calcium ? (1pt)*

diamètre moyen

9. *Quel est le mode d'action de l'antioxydant phénolique ? (1pt)*

antioxydants primaires : piègent les radicaux formés

10. *Proposer une famille chimique pour la résine. (1pt)*

résine phénolique ou résine d'hydrocarbures.

11. *On veut rendre l'adhésif thixotrope.*

11.1. *Qu'est-ce que la thixotropie ? (1pt)*

diminution de viscosité en fonction du temps à vitesse constante

11.2. *Comment la mesurer ? (1pt)*

en cisailant le produit à vitesse constante

11.3. *Comment l'obtenir ? (1pt)*

épaississant : silice pyrogénée

12. *Lister les causes possibles des problèmes de décollement puis proposer des solutions. (5pts)*

Colle néoprène sensible aux migrations de plastifiants du PVC ⇒ changer de colle

Non respect des consignes de mise en œuvre : temps de gommage, temps de travail, ⇒ former le personnel et suivre le respect des consignes

Pb de solvant : attaque des supports ⇒ changer de colle

Pollutions à la surface des supports ⇒ nettoyer avant collage

Colle non adaptée au cahier des charges : résistance du joint insuffisante ; résistance au vieillissement insuffisante ⇒ changer de colle

### Troisième partie : Physico-chimie (17 points)

On veut déterminer la surface de solubilité du polychloroprène dans le système de solubilité de Lieberman. Ce système utilise seulement deux paramètres de solubilité : le paramètre de Hildebrand  $\delta$  et le paramètre de liaison hydrogène  $\psi$  (quantifié de 1 à 10 et différent de celui adopté par Crowley). Malgré cette différence, le système de solubilité de Lieberman s'utilise comme le système de Crowley bidimensionnel.

Des essais de solubilité sont effectués à température ambiante : on mélange 5 g de polychloroprène à 95 g de solvant puis on observe le mélange après 24 h d'agitation. On obtient les résultats suivants :

code	solvant	observation	densité	$\delta$	$\psi$
1	diisobutylcétone	solution trouble	0,81	7,8	4,7
2	tétrachlorocarbone	solution limpide	1,59	8,6	3,4
3	cyclohexane	solution trouble	0,78	8,2	2,2
4	hexane	insoluble	0,65	7,3	2,1
5	toluène	solution limpide	0,87	8,9	3,3
6	acétate d'éthyle	solution trouble	0,90	9,1	5,2
7	acétone	insoluble	0,79	10,0	5,9
8	diacétone alcool	insoluble	0,94	9,2	6,8
9	méthyléthylcétone	insoluble	0,80	9,3	5,4

1. Quelle est l'unité dans le système MKSA du paramètre de Hildebrand  $\delta$ ? (1pt)

$$\text{MPa}^{0,5} \text{ ou } (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0,5}$$

2. Parmi les points A, B et C du graphique de l'annexe 1, choisir celui correspondant au 2-éthylhexanol. Justifier votre réponse. (2pts)

solvant polaire + liaison hydrogène donc point C

3. On suppose que la surface de solubilité correspondant au polychloroprène est un disque de centre O et de rayon R.

3.1. Critiquer cette hypothèse. (1pt) valable uniquement pour le système de Hansen

3.2. Déterminer graphiquement à partir de l'annexe 1 les coordonnées du centre O et la valeur du rayon R en cm. Expliquer votre raisonnement. (3pts)

O (8,45-4,90) R =4

4. On considère le solvant D du graphe de l'annexe 1.

4.1. Est-ce un solvant vrai du polychloroprène ? Justifier votre réponse. (1pt)

oui car à l'intérieur de la surface

4.2.. Déterminer graphiquement la composition du mélange ternaire diisobutylcétone – acétate d'éthyle – cyclohexane possédant un pouvoir solvant comparable à D. Expliquer votre raisonnement. (3pts)

mélange : DIBK : 42,6%, Cyclohexane : 16,2%, Ac Et : 41,2%

5. On considère la mélange suivant (composition massique) :

20 % hexane

40 % cyclohexane

30 % méthyléthylcétone

10 % acétate d'éthyle

Placer le point E correspondant à ce mélange sur le graphique de l'annexe 1. Expliquer vos calculs. (3pts) E (8,38-3,35)

6. Citer trois paramètres à considérer en plus du pouvoir solvant dans le choix d'un mélange solvant pour un adhésif. (3pts)

obligatoirement : volatilité ,

puis au choix : prix, toxicité, viscosité, résistance à séparation de phase, compatibilité avec les supports...



**Annexe à rendre avec la copie**  
**Annexe 1**

