

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.

Corrections

1. PRÉCONISATION ET EXPERTISE (23 points)

Un fabricant d'électroménager souhaite assembler par collage les vitres des portes de cuisinières. Notamment il souhaite coller la vitre intérieure sur la partie intérieure de la porte appelée contre-porte.

Cette contre-porte est en acier émaillé. L'émail est un verre obtenu par fusion entre 1000 et 1300°C. Il est constitué principalement de silice, d'alumine et de différents oxydes métalliques.

La vitre est en verre de type Pyrex soit un verre borosilicaté constitué essentiellement de Silice SiO_2 et d'oxyde de bore B_2O_3 .

1. *Établir le cahier des charges de cette application.*

(10 points)

Support :

Vitre : verre : $SiO_2 + B_2O_3$: rigide, fragile, imperméable, insensible aux solvants, Tenue thermique élevée, E surf forte, TS : dégraissage

Porte : émail : $SiO_2 + Al_2O_3 + \dots$, rigide, fragile, imperméable, insensible aux solvants, Tenue thermique élevée, E surf forte, TS : dégraissage

Géométrie : plane, pourtour de la porte

Mise en œuvre : en atelier, plutôt automatisée, T°C : ambiante , HR ambiante

Matériel selon type de colle

Adhésif :

mastic

ES : fort à 100%

Viscosité élevée

Grammage élevé

TO ou pot life : court à moyen

TP : court

HSE:absence toxicité dans un four!

Prix : bas

Assemblage collé :

Durée vie : 10ans

Contrainte mécaniques : clivage, cisaillement, chocs, fluage

Vieillessement :

Tenue température : -10 à 200°C

Eau, humidité, huiles, graisses, détergents

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

(5 points)

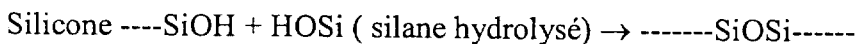
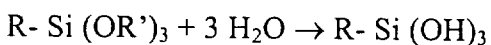
- Mastic polyuréthane monocomposant : pas adapté en tenue Température
- Mastic silicone monocomposant : le bon choix : excellent vieillissement , Résistance mécanique OK, tenue température : 250°C
- Phénoplaste: trop rigide pas adaptée pour le verre
- Cyanoacrylate: pas adaptée ; pour petits collages, pas adapté en tenue Température : 70°C
- Hot melt base EVA: pas adapté en tenue Température : 70°C

3. *Quel est le mode de prise d'un mastic silicone monocomposant ? Donner les matières premières mises en jeu lors de la prise et les équations de réaction.* (3 points)

Réticulation en présence d'humidité

Silicone : Si-OH

Réticulant : silane R- Si (OR')₃



4. *Citer les constituants types d'une formulation de mastic silicone monocomposant en expliquant leur rôle*

(3 points)

silicone

silane : réticulant

catalyseur (éventuellement) sel d'étain

charges

pigments

plastifiant : huile silicone non réactive

5. *Sur l'extérieur de la porte du four (sur l'émail) on vient coller une poignée en bakélite (résine phénolique réticulée) avec une colle cyanoacrylate. On constate rapidement après utilisation du four, des problèmes de décollement catastrophiques. Lister les causes possibles de ce problème et proposer des solutions.* (2 points)

- cyanoacrylate :

colle thermoplastique tenue T°C : 70°C insuffisante

joint rigide : mauvaise tenue au clivage

remède changer de colle

2. FORMULATION ET MATIÈRES PREMIÈRES (23 points)

La formule d'un adhésif époxy bicomposant est donnée ci-dessous (composition massique) :

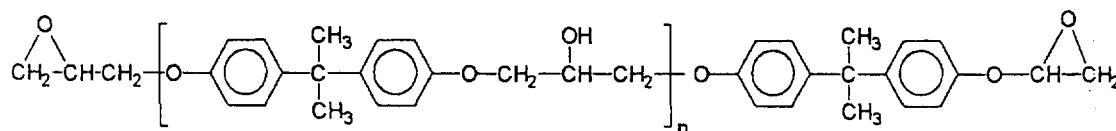
Part A	60 %	liant époxy
	37 %	poudre d'aluminium
	1 %	diéthylèneglycol
	2 %	silice pyrogénée
	100 %	

Part B	52 %	durcisseur
	16 %	charge élastomère
	30 %	poudre d'aluminium
	2 %	silice pyrogénée
	100 %	

On donne les masses molaires de l'hydrogène (1 g.mol^{-1}), du carbone (12 g.mol^{-1}), de l'oxygène (16 g.mol^{-1}) et de l'azote (14 g.mol^{-1}).

1. Le liant époxy est un mélange de résine époxy liquide dérivée du bisphénol A (poids équivalent en époxy $E_{\text{époxy } 2} = 190 \text{ g.mol}^{-1}$) et de diluant réactif (poids équivalent en époxy $E_{\text{époxy } 3} = 164 \text{ g.mol}^{-1}$). Le mélange a un poids équivalent en époxy $E_{\text{époxy } 1} = 185 \text{ g.mol}^{-1}$.

1.1. On donne la formule chimique d'une résine époxy dérivée du bisphénol A :



1.1.1. Quelle est la valeur moyenne de n pour une résine liquide ?

n proche de 0

(1 point)

1.1.2. Il existe des résines solides. Pour quels types d'adhésifs sont elles utilisées ?

Adhésif époxy monocomposant comme les films...

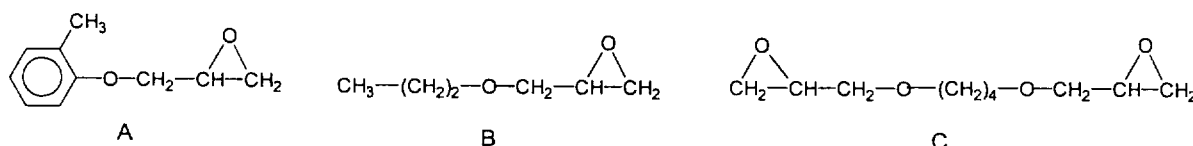
(1 point)

1.1.3. Il existe des résines époxy dérivés d'un mélange de bisphénol A et bisphénol F. Quelles propriétés ont ces résines par rapport à celles dérivées du bisphénol A ?

Résines moins visqueuses et donnant un film plus souple

(1 point)

1.2. Identifier le diluant réactif utilisé parmi les propositions suivantes. Justifier votre choix.



Diluant = A

(2 points)

1.3. Quels effets a un diluant réactif sur le joint de colle ?

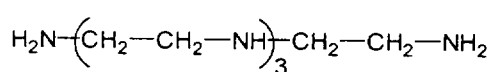
Diminue la résistance mécanique et thermique du joint mais augmente sa souplesse. (2 points)

1.4. Déterminer la proportion massique de diluant réactif dans le mélange.

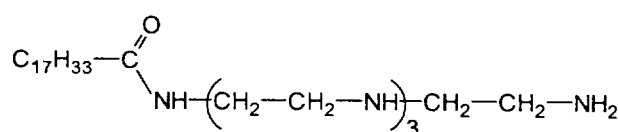
17 % de diluant

(3 points)

2. Le durcisseur est une amidoamine obtenue à partir de l'amine TEPA.



amine TEPA



amidoamine

2.1. Combien de H actif contient l'amine TEPA ?

7 H actifs

(1 point)

2.2. Combien de H actif contient l'amidoamine ? En déduire son poids équivalent en hydrogène actif E_{H1} ?

5 H actifs

(1 point)

$E_{H1} = 90,6 \text{ g.mol}^{-1}$

(1 point)

2.3. En fait, l'amidoamine a un poids équivalent en hydrogène actif $E_{H2} = 96 \text{ g.mol}^{-1}$. Expliquer la différence de valeur observée.

Formation d'imidazoline, produit non pur

(1 point)

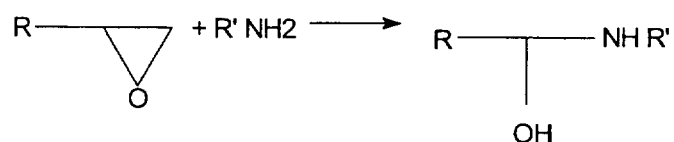
2.4. Pourquoi préfère-t-on les amidoamines aux amines en formulation ?

Amidoamines moins volatiles

(1 point)

3. Ecrire la réaction entre la fonction époxy et la fonction amine.

(1 point)



4. Calculer la masse de part B nécessaire pour obtenir 100 g d'adhésif avec un index H actif / époxy de 1,2. On utilisera $E_{\text{époxy}1}$ et E_{H2} pour les calculs.

41,8 g de part B

(3 points)

5. Donner la formule chimique de la silice pyrogénée puis préciser son rôle dans la formulation.

SiO_2 – agent thixotropant

(2 points)

6. Donner la formule chimique du diéthylèneglycol.

(1 point)

$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

7. Quel est le rôle de la charge élastomère ?

Assouplir le film

(1 point)

3. PHYSICO-CHEMIE (14 points)

1. Sur la fiche technique d'un pulvérulent on trouve une grandeur appelée prise d'huile :

1.1. Définir la prise d'huile

(1 point)

masse d'huile pour enrober 100g de pulvérulent.

1.2. Quelle est son utilité pour le formulateur ?

(2 points)

Elle permet de définir l'ordre d'incorporation des pulvérents : de la plus grande à la plus petite.

2. Vous devez remplacer le solvant A utilisé actuellement pour solubiliser une résine époxy dont la surface de solubilité (surface grisée) est représentée ci-dessous dans le diagramme de solubilité de Hansen. Les solvants disponibles sont notés de B à E.

2.1. Définir les axes du diagramme

(1 point)

δ_p : polarité, δ_h liaison hydrogène.

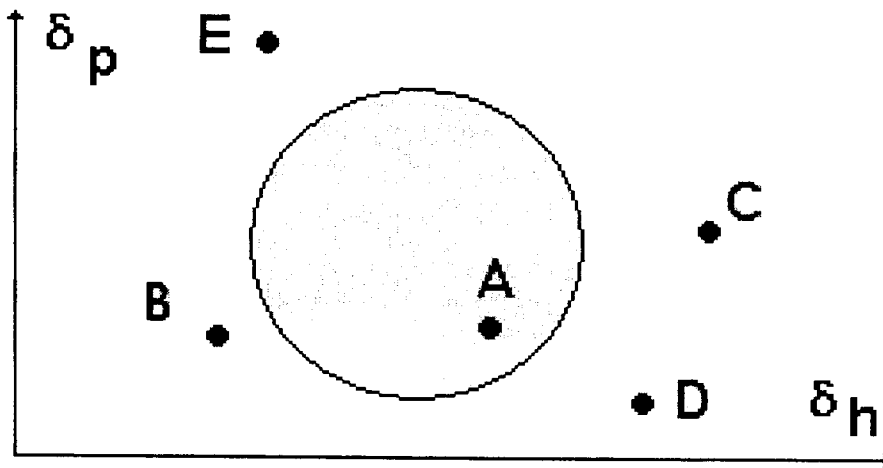
2.2. Un des solvants disponible peut-il remplacer le solvant A? Justifier votre réponse.

(1 point)

Non car aucun dans la surface de solubilité.

2.3. Donner la composition d'un mélange de 2 solvants ayant les mêmes propriétés solvatantes que A. (2 points)

mélange BC : environ 50-50% ou mélange ED : environ 66% D et 33% E



3. On trace parfois le rhéogramme d'un adhésif

3.1. Qu'est ce qu'un rhéogramme ?

(1 point)

courbe montrant l'évolution de la viscosité en fonction du gradient de vitesse

3.2. Représenter les différents rhéogrammes possibles pour un adhésif.

(4 points)

Newtonien, rhéofluidifiant avec ou sans seuil ; thixotrope

3.3. Identifier, parmi ceux de la question précédente, le rhéogramme d'un mastic destiné à être utilisé en cartouches extrudables.

(2 points)

Rhéofluidifiant avec seuil