



SERVICES CULTURE ÉDITIONS
RESSOURCES POUR
L'ÉDUCATION NATIONALE

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

Campagne 2009

Ce fichier numérique ne peut être reproduit, représenté, adapté ou traduit sans autorisation.

CRDP Aquitaine

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.

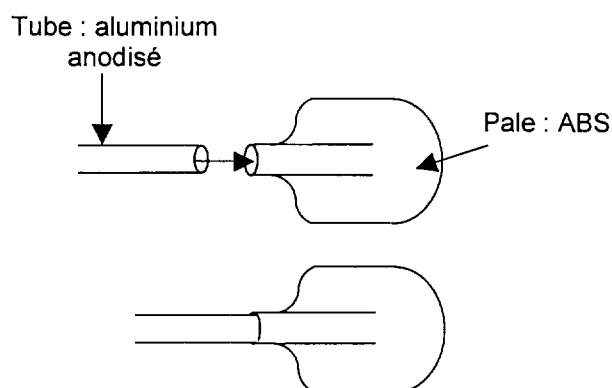
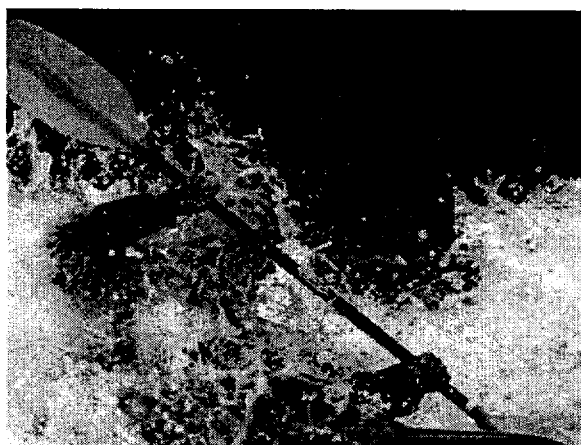
Afin de prévenir les risques de fraude, sont interdits les échanges de machines entre les candidats, la consultation des notices fournies par les constructeurs ainsi que les échanges d'informations par l'intermédiaire des fonctions de transmission des calculatrices.

Tout autre matériel est interdit

*Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Ce sujet comporte 6 pages numérotées de 1/6 à 6/6.*

1. PRÉCONISATION (17 points)

Un fabricant de kayak souhaite assembler par collage des pagaies. Ce collage consiste à emboîter la pale en ABS (terpolymère Acrylonitrile- Butadiène- Styrène) sur un tube en aluminium anodisé.



1. Établir le cahier des charges de cette application.
2. Préconiser une colle utilisable parmi la liste suivante en justifiant la réponse :
 - Cyanoacrylate
 - Colle polyuréthane bi composant
 - Mastic silicone mono composant
 - Colle polychloroprène en phase solvant
 - Hot melt base EVA
3. Décrire le mode de prise d'une colle polyuréthane bi composant. Donner l'équation de la réaction chimique éventuelle.
4. Pourquoi l'aluminium est-il souvent anodisé ? Décrire brièvement le principe de ce traitement. (Aucune réaction chimique n'est demandée)

2. EXPERTISE ET MATIÈRES PREMIÈRES (22 points)

Pour la reliure de magazines, on utilise depuis plusieurs années, un hot melt dont la formule et les caractéristiques sont données ci-dessous (formule 1). Depuis peu, on constate que la couverture et quelques pages ont tendance à se décoller. La rupture observée est une rupture adhésive coté papier. Ce hot melt est appliqué à 160°C. La vitesse de la ligne est de 12000 magazines par heure. Le papier est un papier couché.

Formule 1	Parts massiques
EVA : 28% d'acétate de vinyle, Melt Index : 420 g/10 min	18
EVA : 28% d'acétate de vinyle, Melt Index : 25 g/10 min	17
Colophane estérifiée au pentaérythritol Bille-Anneau : 105°C	45
Cire Microcristalline Bille-Anneau : 90°C	19,5
Phénol encombré	0,5
Viscosité Brookfield à 160°C	5000 mPa.s
Bille-Anneau	95°C
Temps ouvert à 160°C	5 s
Temps de prise	1 s

1. Quel est l'intérêt d'utiliser une colophane estérifiée au pentaérythritol plutôt qu'une colophane ?
2. Quelle caractéristique chimique différencie une cire microcristalline et une paraffine ?
3. Quel est le rôle du phénol encombré ? Comment agit-il ?
4. Quelle caractéristique physique représente le Bille-Anneau ? Comment le mesure-t-on ?
5. Définir le temps ouvert.
6. Que signifie l'abréviation EVA ? Proposer une formule chimique.
7. Quelle information fournit le Melt Index ?

8. Rechercher les causes possibles du problème de décollement et proposer des solutions.
9. La donnée du temps de prise est-elle exploitable ? Justifier votre réponse.

Un fournisseur de colle propose la formule 2 pour remplacer la formule 1.

Formule 2	Parts massiques
APAO Bille-anneau : 120°C Tg :-27°C	40
Résine d'hydrocarbure aliphatique Bille-anneau : 100°C Tg :49°C	30
Cire de polyéthylène Bille-anneau : 105°C	29,5
Antioxydant	0,5
Viscosité Brookfield à 160°C	3000 mPa.s
Bille-Anneau	109°C
Temps ouvert à 160°C	30 s
Temps de prise	0,5 s

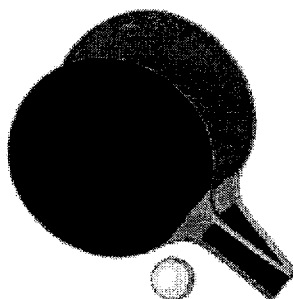
10. Quel pourrait être l'intérêt de cette formule 2 par rapport à la formule 1 ?
11. Que signifie l'abréviation APAO ?
12. Quel est le rôle de la résine d'hydrocarbure aliphatique ?
13. Quelle caractéristique de la cire influence le temps ouvert ? Dans quel cas, le temps ouvert est-il plus faible ?
14. Que signifie l'abréviation Tg ? Décrire les propriétés mécaniques à $T < T_g$ et à $T > T_g$.

3. PHYSICOCHIMIE (21 points)

Une raquette de tennis de table est un assemblage de **bois** (appelé **palette**) et d'un **revêtement en mousse**.

Une **colle rapide** est une colle utilisée par la plupart des pongistes de haut niveau pour coller la mousse du revêtement sur la palette. Cette mousse est très importante parce qu'elle détermine la rapidité du revêtement (plus elle sera épaisse et plus la raquette est rapide). Ces colles, apparues dans les années 80, sont nommées ainsi car elles confèrent aux revêtements une rapidité nettement supérieure à la normale. Cette rapidité supplémentaire s'estompe au bout de quelques heures : il est donc nécessaire de décoller et recoller les revêtements (en général, toutes les deux heures) pour garder à peu près la même vitesse.

Les colles rapides ont la particularité de contenir **des solvants très volatils**. Durant l'évaporation des solvants de la colle, les molécules gazeuses des solvants vont occuper les cellules (« trous ») de la mousse : la mousse gonfle et devient plus élastique ce qui augmente la rapidité du revêtement. La mousse « dégonfle » un peu (perte de solvants gazeux) à chaque impact de la balle (bruit caractéristique d'une raquette collée) et donc la rapidité du revêtement diminue lentement au cours du jeu.



La composition massique du résidu solide et de la partie volatile d'une colle rapide est donnée ci-dessous :

Résidu solide:

74 %	Polyisoprène
25 %	Résine tackifiante
1 %	Phénol encombré
100 %	

Partie volatile :

63 %	cyclohexane
27 %	acétate d'éthyle
5 %	terpène A
5 %	éther du propylèneglycol B
100 %	

1. Donner une formule pour 100 g de la colle rapide sachant que son extrait sec massique est de 5 %.

2. Depuis le 01/09/2008, les colles rapides à COV sont interdites.

2.1. Que signifie l'acronyme COV ?

2.2. La densité de l'adhésif vaut 0,8. Comment a-t-on déterminé expérimentalement cette grandeur ?

2.3. Calculer le taux de COV en g.L⁻¹ de la formule établie à la question 1. Conclure.

Les premières colles rapides utilisaient le trichloroéthylène comme solvant (**solvant vrai du polyisoprène**). Ce solvant étant maintenant interdit en formulation, on utilise des mélanges de solvants. On rappelle ci-dessous la composition massique du mélange de solvants (noté S_m) utilisé pour cette colle rapide vendue avant le 01/09/2008 :

63 %	Cyclohexane = S ₁
27 %	acétate d'éthyle = S ₂
5 %	terpène A = S ₃
5 %	éther du propylèneglycol B = S ₄
100 %	

Diverses propriétés physicochimiques des solvants notés S₀ à S₄ utilisés sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

nom	densité à 25°C	Point éclair en °C	Paramètres de solubilité en MPa ^{1/2}			
			δ _d	δ _p	δ _h	δ
Cyclohexane = S ₁	0,78	- 20	16,8	0,0	0,2	16,8
acétate d'éthyle = S ₂	0,90	- 4	15,8	5,3	7,2	18,2
terpène A = S ₃	0,84	49	16,6	0,6	0,0	16,6
éther du propylèneglycol B = S ₄	0,90	65	14,9	2,1	3,8	15,5
trichloroéthylène = S ₀	1,50	?	18,0	3,1	?	19,0

Le polyisoprène est représenté par une sphère de centre O (δ_d^O, δ_p^O, δ_h^O) dans le système de solubilité de Hansen avec δ_d^O = 16,6 MPa^{1/2}, δ_p^O = 1,4 MPa^{1/2} et δ_h^O = -0,8 MPa^{1/2}.

On rappelle que dans le système de solubilité de Hansen, la distance AB entre deux points A (δ_d^A, δ_p^A, δ_h^A) et B (δ_d^B, δ_p^B, δ_h^B) est donnée par :

$$AB = \sqrt{4 \cdot (\delta_d^A - \delta_d^B)^2 + (\delta_p^A - \delta_p^B)^2 + (\delta_h^A - \delta_h^B)^2}$$

3. Qu'est-ce que le point éclair ? Quelle information donne cette grandeur au formulateur ?
4. Déterminer l'ordre de grandeur (faible ou élevé) du point éclair du trichloroéthylène. Justifier votre réponse.
5. Donner le nom des paramètres de solubilité de Hansen δ_d , δ_p et δ_h .
6. Calculer le paramètre de solubilité δ_h du trichloroéthylène manquant dans le tableau.
7. Calculer les distances OS_i ($i = 1$ à 4) entre le centre O de la sphère de solubilité du polyisoprène et le solvant S_i . Peut-on en déduire les solvants vrais du polyisoprène ? Quelle grandeur manquante permettrait de lever les dernières ambiguïtés ? On donne $OS_0 = 6,9 \text{ MPa}^{1/2}$ et on rappelle que S_0 est un solvant vrai du polyisoprène.
8. Calculer les paramètres de solubilité du mélange de solvants noté S_m .
9. Calculer la distance OS_m entre le centre O de la sphère de solubilité du polyisoprène et le mélange de solvants S_m . Conclure.
10. Citer un système de solubilité autre que celui de Hansen.