



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

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
Chimie appliquée aux matériaux
Dominante adhésifs

1. PRECONISATION

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

1. *Établir le cahier des charges de cette application. (8 points)*

Supports :

ABS : matière plastique , rigide, imperméable, sensible aux solvants et à la chaleur, tension superficielle correcte, traitement de surface : dégraissage

Aluminium anodisé : alliage aluminium ayant subi un traitement de protection, rigide, imperméable, résistant chimiquement, traitement de surface : dégraissage

Risque de dilatation différentielle

Géométrie : emboîtement cylindrique

Mise en œuvre : en atelier (température : 15-35°C, humidité : 30-80%), matériel dépend de la colle choisie

Adhésif :

ES : 100%

Viscosité élevée

TO ou pot life: court

TP : court

Prix ?

Assemblage :

Durabilité : longue

Résistance mécanique : cisaillement, torsion, choc

Dilatation différentielle donc joint flexible

Vieillessement :

Eau

humidité

Température : -20 à 40°C

2. *Préconiser une famille de colle utilisable parmi la liste suivante en justifiant la réponse : (5 points)*

Cyanoacrylate : non, rigide

Colle polyuréthane bicomposante : oui, souple durable

Mastic silicone monocomposant : éventuellement, car souple

Colle polychloroprène en phase solvant : non, car mise en œuvre impossible par emboîtement

Hot melt base EVA : non, propriétés mécaniques insuffisantes

3. Décrire le mode de prise d'une colle polyuréthane bi composant. Donner l'équation de la réaction chimique éventuelle. **(2 points)**

Prise chimique : réaction polyol sur polyisocyanate
 $--O-H + --N=C=O = --NH-COO--$

4. Pourquoi l'aluminium est-il souvent anodisé ? Décrire brièvement le principe de ce traitement. (Aucune réaction chimique demandée) **(2 points)**

Pour éviter la corrosion sur l'aluminium et éviter la formation de couches d'oxydes de faible cohésion

Principe : procédé électrolytique permettant la formation d'alumine résistante à la surface de l'alliage

2. EXPERTISE ET MATIERES PREMIERES

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 des 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 points)**

Estérification : meilleure stabilité, meilleure compatibilité car indice d'acide faible

2. Quelle caractéristique chimique différencie une cire microcristalline et une paraffine ? **(1 point)**

Une cire microcristalline contient plus de chaînes isoparaffiniques et cycloparaffiniques qu'une paraffine (constituée essentiellement de normales paraffines,) (ce qui explique sa cristallinité plus faible)

3. Quel est le rôle du phénol encombré ? Comment agit-il ? **(2 points)**

Protéger la colle d'une oxydation thermique, lors de la fabrication et lors de l'application

Capteurs de radicaux oxydants

4. Quelle caractéristique physique représente le Bille-Anneau ? Comment le mesure-t-on ? **(2 points)**

Point de ramollissement,

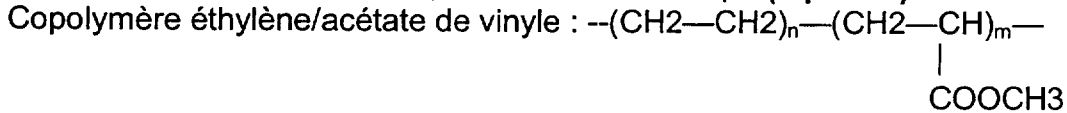
Colle dans un anneau, bille posée dessus, chauffage, mesure de la température pour laquelle la bille traverse l'anneau

5. Définir le temps ouvert (1 point)

Application de l'adhésif sur un support

Temps dont on dispose pour appliquer le 2^e et avoir un collage correct

6. Que signifie l'abréviation EVA ? Proposer une formule chimique (2 points)



7. Quelle information fournit le Melt Index ? (1 point)

Melt Index ou indice de viscosité en g/10min

Indique la fluidité (plus la valeur est élevée plus le produit est fluide, plus sa masse moléculaire est faible)

8. Rechercher les causes possibles du problème de décollement et proposer des solutions (3 points)

- Variation de la température d'application :
 - o si baisse, viscosité trop forte, mouillage mauvais et TO trop court
 - o si hausse, risque de dégradation de la colle
 - o solution : contrôler la température + rectifier et former les opérateurs
- vérifier la vitesse de la ligne par rapport au TO et donc soit l'augmenter à nouveau soit changer de colle soit appliquer à plus haute température
- vérifier si le papier a changé et si problème de mouillage

9. La donnée du temps de prise est-elle exploitable ? Justifier votre réponse (1 point)

Non car aucune indication de la température de la colle et de la température ambiante et du grammage

Un vendeur propose la formule 2 pour remplacer la formule 1.

Formule 2	Parts
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 à 160°C	3000 mPa.s
Bille-Anneau	109°C
Temps ouvert à 160°C	30 sec.
Temps de prise	0,5 sec.

10. Quel pourrait être l'intérêt de cette formule 2 par rapport à la formule 1 ? (1,5 points)

APAO adhérence meilleure sur supports de basse tension superficielle

Colle plus fluide

Temps ouvert plus long

11. Que signifie l'abréviation APAO ? (1 point)

polyalphaoléfine amorphe

12. Quel est le rôle de la résine d'hydrocarbure aliphatique ? (1 point)

Apporter du tack

13. Quelle caractéristique de la cire influence le temps ouvert ? Dans quel cas, le temps ouvert est-il plus faible ? (2 points)

Taux de cristallinité

Quand le taux de cristallinité est plus élevé

14. Que signifie l'abréviation Tg ? Décrire les propriétés mécaniques à $T < T_g$ et à $T > T_g$ (1,5 points)

Tg : température de transition vitreuse

A $T < T_g$ polymère vitreux rigide

A $T > T_g$ polymère souple, caoutchoutique

3. PHYSICOCHEMIE

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, tous 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 et de la partie volatile d'un extrait sec 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 propylène glycol B
100 %	

1. Donner une formule pour 100 g de la colle rapide sachant que son extrait sec massique est de 5 %.(3 points)

3,70	Polyisoprène
1,25	Résine tackifiante
0,05	Phénol encombré
59,85	cyclohexane
25,65	acétate d'éthyle
4,75	terpène A
4,75	éther du propylèneglycol
100	B

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

2.1. Que signifie l'acronyme COV ?

COV = Composé Organique Volatile (1 point)

2.2. La densité de l'adhésif vaut 0,8. Comment a-t-on déterminé expérimentalement cette grandeur ?
Picnomètre (1 point)

2.3. Calculer le taux de COV en $g.L^{-1}$. Conclure.

760 $g.L^{-1}$ donc colle qui n'est plus commercialisable depuis le 01/09/2008 (3 points)

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 donne 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 %	

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

On rappelle que dans le système de solubilité de Hansen la distance AB entre deux points A ($\delta_d^A, \delta_p^A, \delta_h^A$) et B ($\delta_d^B, \delta_p^B, \delta_h^B$) est donnée par

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

nom	p^{sat} à 25 °C	densité à 25°C	Point éclair	Paramètres de solubilité en $MPa^{1/2}$			
				δ_d	δ_p	δ_h	δ
Cyclohexane = S_1	11,2	0,78	- 20	16,8	0,0	0,2	16,8
acétate d'éthyle = S_2	10,9	0,90	- 4	15,8	5,3	7,2	18,2
terpène A = S_3	0,3	0,84	49	16,6	0,6	0,0	16,6
éther du propylèneglycol B = S_4	0,7	0,90	65	14,9	2,1	3,8	15,5
trichoroéthylène = S_0	9,3	1,50	?	18,0	3,1	?	19,0

3. Qu'est-ce que le point éclair ? Quelle information donne cette grandeur au formulateur ? **(2 points)**

Température d'inflammation d'un solvant sans présence de flamme— dangerosité du solvant

4. Déterminer l'ordre de grandeur (faible ou élevé) du point éclair du trichloroéthylène. Justifier votre réponse. **(1 point)**

Point éclair élevé car solvant ininflammable

5. Donner le nom des paramètres de solubilité de Hansen δ_d , δ_p et δ_h . **(1,5 point)**

δ_d dispersion, δ_p polaire et δ_h hydrogène

6. Calculer le paramètre de solubilité δ_h du trichloroéthylène manquant dans le tableau. **(2 points)**
5,2 MPa^{1/2}

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. **(3 points)**

$OS_1 = 1,77$ - $OS_2 = 9,04$ - $OS_3 = 1,13$ - $OS_4 = 5,76$

Les solvants avec $OS < OS_0$ (soit S_1 , S_3 , S_4) sont obligatoirement des solvants vrais.

Pour les autres, on ne peut pas conclure, il faut le rayon de la sphère de solubilité

8. Calculer les paramètres de solubilité du mélange de solvants noté S_m . **(1,5 point)**

$\delta_d = 16,5 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_p = 1,4 \text{ MPa}^{1/2}$ et $\delta_h = 2,1 \text{ MPa}^{1/2}$

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. **(1 point)**

$OS_m = 2,88$ donc solvant vrai

10. Citer un système de solubilité autre que celui de Hansen.

Crowley, Teas... **(1 point)**