



SERVICES CULTURE ÉDITIONS
RESSOURCES POUR
L'ÉDUCATION NATIONALE

**Ce document a été numérisé par le CRDP de Bordeaux pour la
Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel**

session 2011

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.

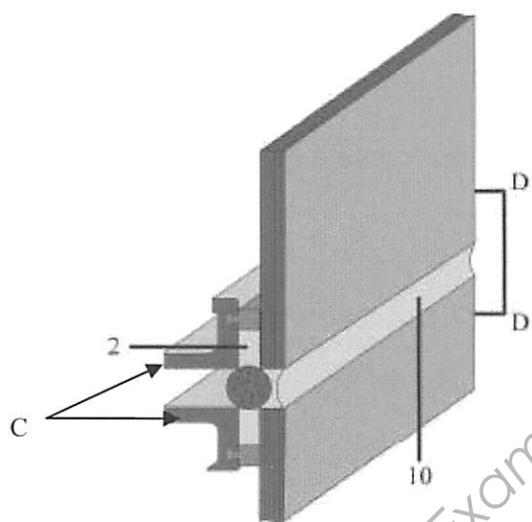
Tout autre matériel est interdit

*Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Ce sujet comporte 9 pages numérotées de 1/9 à 9/9
dont une annexe.*

1. Préconisation (16 points)

La technique du Vitrage Extrier Collé (VEC) se pratique maintenant depuis 1980 et permet de réaliser des façades en vitrage continu. En plus de ses qualités esthétiques reconnues (transparence des bâtiments, surfaces lisses...), cette technique présente bien d'autres avantages comme la facilité de nettoyage des façades, le montage rapide d'éléments préfabriqués en usine, une isolation thermique et acoustique meilleure...

Une structure VEC classique est constituée d'un cadre support métallique en aluminium anodisé sur lequel on vient coller une plaque de verre. Cette structure réalisée en atelier est ensuite fixée à l'armature de l'immeuble.



- 2 (adhésif)
- 10 (joint d'étanchéité)
- D (vitre en verre)
- C (cadre métallique)

1. Qu'appelle-t-on un adhésif structural ou structurel ?
2. Établir le cahier des charges du collage cadre en aluminium anodisé / vitrage.
3. Préconiser une famille de colle utilisable parmi la liste suivante et justifier la réponse par rapport à chaque proposition de la liste :

- colle phénolique
- hot melt base élastomère (par exemple SIS)
- mastic MS polymère
- adhésif silicone monocomposant

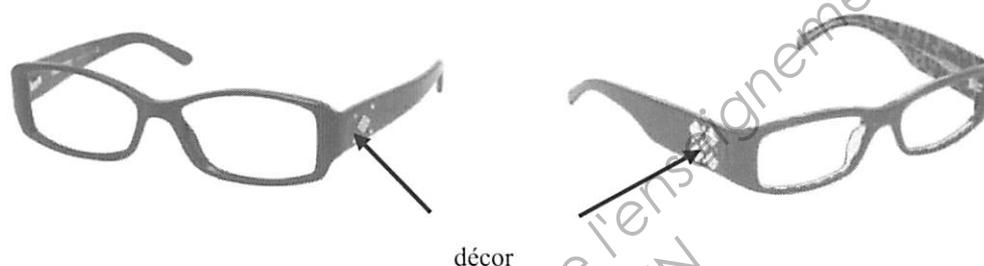
4. Quel est le mode de prise d'un mastic MS polymère? Citer pour cette formulation la famille chimique du liant et préciser la nature de ses groupements terminaux. Écrire l'équation de la réaction.

5. Quels sont les principaux constituants d'une formulation hot melt base élastomère ? Indiquer également leur rôle.

6. Quel est le mode de prise d'une colle acrylique réactive ? Préciser le type de réaction chimique ayant lieu lors de la prise

2. Expertise (12 points)

Un fabricant de montures de lunette haut de gamme travaille en sous-traitance pour une grande marque désirant fixer le symbole de sa marque ou un décor sur les branches de lunette.



Les montures de lunettes sont en acétate de cellulose qui est une matière plastique possédant une énergie de surface relativement élevée (environ 45 mN/m). Le décor possède une face arrière en aluminium (face qui est collée).

L'adhésif utilisé est une colle cyanoacrylate dont les caractéristiques sont données dans la **fiche technique donnée en annexe**. Les performances théoriques de cet adhésif obtenues avec l'acétate de cellulose peuvent être assimilées avec celles obtenues avec le polycarbonate.

L'assemblage du décor sur la branche est réalisé sur une chaîne de fabrication automatisée. Le matériel d'application de l'adhésif est un pot sous pression avec un système de dosage permettant de délivrer une quantité précise d'adhésif.

La branche et le décor sont au préalable dégraissés à l'isopropanol. Un volume calibré d'adhésif est appliqué sur l'envers du décor puis le décor est affiché sur la branche de lunette. L'ensemble est maintenu 10 secondes, puis manipulé pour être envoyé au montage des lunettes.

Un nombre important de réclamation a été adressé au fabricant suite à des décollements des décors.

1. Rechercher les causes possibles du problème de décollement et proposer des solutions
2. Régulièrement, lors de la prise de l'adhésif, un voile blanc apparaît, sur la branche autour du décor. A quoi est dû ce voile ? Comment pourrait-on y remédier ?

La série suivante de question concerne les informations contenues dans la fiche technique de l'adhésif.

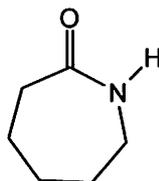
3. Quelle information est manquante pour la mesure de la vitesse de polymérisation en fonction du substrat ?
4. Expliquer pourquoi la vitesse de polymérisation dépend du jeu.
5. Expliquer pourquoi la vitesse de polymérisation dépend de l'humidité.
6. Quelles informations sont manquantes pour reproduire les essais de cisaillement dans la partie « Performances du produit polymérisé » ?
7. Deux types de viscosité sont donnés dans la fiche technique.
 - 7.1. Expliquez le principe de mesure de chacune de ces viscosités.
 - 7.2. Que pouvez-vous déduire de ces deux données sur le comportement de l'adhésif ?
 - 7.3. L'une des viscosités est mesurée à 3000 s^{-1} . Est ce représentatif du mode de dépose de la colle ?

3. Formulation et matières premières (19 points)

On donne ci-dessous la formule d'un adhésif HMPUR. E_H est le poids équivalent en hydrogène actif et E_{NCO} le poids équivalent en isocyanate.

Parts massiques	Matière première	propriétés
100	polyester 1	amorphe – $E_{H,1} = 2670 \text{ g.mol}^{-1}$
60	polyester 2	semi-cristallin - $E_{H,2} = 0 \text{ g.mol}^{-1}$
5	hexanediol	$E_{H,3} = 59 \text{ g.mol}^{-1}$
À calculer	MDI	$E_{NCO} = 131 \text{ g.mol}^{-1}$
À calculer	Caprolactame	$E_{H,4} = 113 \text{ g.mol}^{-1}$
1	Additifs divers	$E_{H,5} = 0 \text{ g.mol}^{-1}$

On mélange ensemble le polyester 1, le polyester 2, l'hexanediol et les additifs (mélange I) puis on ajoute le MDI. On termine la fabrication par l'ajout du caprolactame (formule ci-dessous).



Données (masses molaires) :

$M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(N) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$

1. Que signifie le sigle HMPUR ?
2. Donner le mécanisme de prise d'un HMPUR classique.
3. La formule de cet exercice est celle d'un HMPUR à isocyanate bloqué. L'agent bloquant BH est le caprolactame.
 - 3.1. Déterminer l'hydrogène actif du caprolactame.
 - 3.2. Donner le mécanisme de prise d'un HMPUR à isocyanate bloqué.
 - 3.3. Quel est l'intérêt d'un tel HMPUR ?
4. Que signifient les termes amorphes et semi-cristallins ? Quelle principale propriété apporte chaque polyester à l'adhésif ?
5. Donner trois exemples d'additifs que l'on pourrait utiliser dans cette formule. Pour chaque type d'additif, on précisera sa nature chimique et son rôle.
6. Donner la formule semi-développée de l'hexanediol. Retrouver par un calcul le poids équivalent en hydrogène actif $E_{H,3}$.
7. Que signifie le sigle MDI ?
8. Le MDI est un polyisocyanate aromatique. Donner les différences de propriétés entre les polyisocyanates aliphatiques et les polyisocyanates aromatiques.
9. Calculer (à 10^{-3} mol près) la quantité de matière de fonction alcool OH (nombre de moles) notée n_{OH}^0 présentes dans le mélange constitué de polyester 1, polyester 2 et hexanediol (mélange I avant ajout du MDI).

10. En déduire (à 1 g près) la masse de MDI pour avoir une stoechiométrie $\frac{n_{\text{NCO}}^0}{n_{\text{OH}}^0} = 2$ où

n_{NCO}^0 est la quantité de matière initiale (c'est-à-dire avant réaction) en fonction isocyanate NCO (nombre de moles) ajouté au mélange I.

11. Calculer l'excès n_{NCO} de fonction isocyanate restant après réaction du MDI sur le mélange I. On supposera la réaction du MDI totale.

12. En déduire la masse de caprolactame (à 1 g près) à ajouter pour bloquer les n_{NCO} fonction isocyanate.

4. Physico-chimie (13 points)

La formule ci-dessous (formule A) est utilisée pour le collage de tuyaux d'évacuation d'eau en PVC (composition massique).

	20 %	PVC
Formule A	30 %	tétrahydrofurane
	20 %	cyclohexanone
	30 %	méthyléthylcétone

Les tableaux ci dessous regroupent les paramètres de solubilité de Hansen de différents solvants et du PVC.

		Paramètre de solubilité δ en $\text{MPa}^{1/2}$			
solvant	densité à 20°C	δ_d	δ_p	δ_h	δ_v
tétrahydrofurane	0,89	16,8	5,7	8,0	17,7
cyclohexanone	0,95	17,8	6,3	5,1	18,9
méthyléthylcétone	0,80	16,0	9,0	5,1	18,4
cyclohexane	0,78	16,5	3,1	0,0	16,8

		Paramètre de solubilité δ en $\text{MPa}^{1/2}$			
		δ_d	δ_p	δ_h	δ_v
PVC		18,6	10,5	7,5	21,4

Ces paramètres ont l'inconvénient de nécessiter une représentation dans un espace tridimensionnel. Pour des raisons pratiques, il est possible de recourir à un espace bidimensionnel dans lequel sont représentés la composante δ_v en abscisse (définie ci-dessous) et la composante δ_h en ordonnée.

$$\delta_v = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2}$$

Dans cette représentation bidimensionnelle, un polymère P (δ_v^P , δ_h^P) sera soluble dans un solvant S (δ_v^S , δ_h^S) si

$$SP = \sqrt{(\delta_v^P - \delta_v^S)^2 + (\delta_h^P - \delta_h^S)^2} < 5 \text{ MPa}^{1/2}$$

1. Donner la formule semi-développée du PVC, de la cyclohexanone et de la méthyléthylcétone.
2. Décrire le mode de prise de cette colle et expliquer le processus de collage des tuyaux en PVC.
3. Citer le nom des trois paramètres de solubilité de Hansen δ_d , δ_p et δ_h .
4. Identifier les solvants capables de solubiliser seuls le PVC parmi les solvants utilisés dans la formule A.
5. Proposer une explication pour l'utilisation d'un mélange de trois solvants au lieu d'un unique solvant (choisi parmi le tétrahydrofurane, la cyclohexanone et le méthyléthylcétone) pour la formulation.

On décide de remplacer la cyclohexanone par le cyclohexane dans le mélange de solvants de la formulation tout en gardant les proportions massiques. La formule de l'adhésif devient donc (formule B) :

	20 %	PVC
Formule B	30 %	tétrahydrofurane
	20 %	cyclohexane
	30 %	méthyléthylcétone

6. Commenter les différences de valeur des paramètres de solubilité de Hansen du cyclohexane par rapport à la cyclohexanone.
7. Déterminer les compositions massiques puis volumiques des solvants dans le mélange de solvants (et non dans la formulation) de la formule B.

8. Calculer les paramètres de solubilité de Hansen puis le paramètres δ_v du mélange de solvants utilisé dans la formule **B**.
9. Est-ce que le mélange de solvants de la formule **B** est un solvant vrai du PVC ? Justifier votre réponse.

Base Nationale des sujets d'Examens de l'enseignement professionnel
réseau SCEREN

ANNEXE

Fiche technique - adhésif

DESCRIPTION DU PRODUIT

Nature chimique	Cyanoacrylate d'éthyle
Aspect	Liquide transparent, incolore à jaune paille
Composants	Monocomposant
Viscosité	Faible
Polymérisation	Humidité
Application	Collage
Substrats	Elastomères, Métaux, Plastiques

Il permet l'assemblage de matériaux difficiles à coller qui demandent une forte résistance en traction et/ou en cisaillement ainsi qu'une distribution uniforme des contraintes.

Le produit permet le collage rapide d'une grande variété de matériaux comprenant des métaux, des plastiques et des élastomères. Il est également adapté pour les matériaux poreux tels que bois, papier, cuir et tissu.

PROPRIETES DU PRODUIT LIQUIDE

Densité à 25 °C	1,06
Viscosité, cône plan, mPa.s: Température: 25 °C, taux de cisaillement: 3 000 s ⁻¹	70 à 110
Viscosité, Brookfield - LVF, mPa.s: Température: 25 °C, Mobile 1, vitesse 30 tr/min	90 à 140

DONNEES TYPIQUES SUR LA POLYMERISATION

Vitesse de polymérisation en fonction du substrat

La vitesse de polymérisation dépend du substrat. Le tableau ci-dessous donne le temps de prise obtenu avec divers matériaux à 22°C et 50% d'humidité relative. Ceci est défini comme le temps au bout duquel on obtient une résistance au cisaillement de 0,1 N/mm².

substrat	Temps de prise, secondes
Acier	20 à 45
Aluminium	2 à 10
Néoprène	<5
ABS	1 à 2
PVC	3 à 10
Polycarbonate	5 à 10

Vitesse de polymérisation en fonction du jeu

La vitesse de polymérisation dépend du jeu de l'assemblage. Un faible jeu accroît la vitesse de polymérisation, un jeu plus important la réduit.

Vitesse de polymérisation en fonction de l'humidité

La vitesse de polymérisation dépend de l'humidité relative ambiante. Plus l'humidité relative est élevée, plus la vitesse de polymérisation sera rapide.

PROPRIETES TYPIQUES DU PRODUIT POLYMERISE

Polymérisation à 22°C	1 semaine
Température transition vitreuse, °C	21

PERFORMANCES DU PRODUIT POLYMERISE

Propriétés de l'adhésif

Polymérisation 72 heures à 22°C

Eprouvette de cisaillement:

substrat	Contrainte de cisaillement N/mm ²
Acier (sablé)	17 à 24
Aluminium sans oxyde	2 à 11
Néoprène	1 à 2
ABS	7 à 9
PVC	7 à 16
Polycarbonate	7 à 11

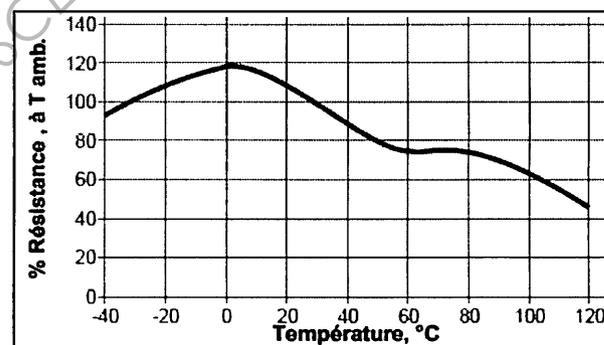
PERFORMANCES DE TENUE A L'ENVIRONNEMENT

Résistance à chaud

Sur éprouvette de cisaillement Acier (sablé)

Polymérisation 1 semaine à 22°C

Mesurée à la température



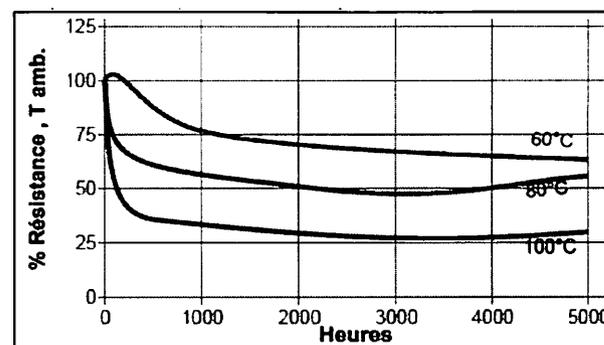
Résistance au vieillissement à chaud :

Sur éprouvette de cisaillement Acier (sablé)

Polymérisation 1 semaine à 22°C

Vieillessement à la température indiquée

et mesure après retour à 22 °C



Résistance aux produits chimiques

Sur éprouvette de cisaillement Acier (sablé)

Polymérisation 1 semaine à 22°C

Vieillessement dans les conditions indiquées
et mesure après retour à 22 °C.

Agent chimique	°C	% de la résistance initiale conservée après			
		100 h	500 h	1000 h	5000 h
Huile moteur	40	120	110	110	85
Essence sans plomb	22	85	80	80	75
Ethanol	22	100	105	110	120
Isopropanol	22	100	110	105	120
Eau	22	80	70	55	65
98% d'humidité relative	40	70	60	55	55

Sur éprouvette de cisaillement Polycarbonate :

Polymérisation 1 semaine à 22°C

Vieillessement dans les conditions indiquées
et mesure après retour à 22 °C.

Agent chimique	°C	% de la résistance initiale conservée après			
		100 h	500 h	1000 h	5000 h
Air	22	120	125	115	130
98% d'humidité relative	40	120	110	120	115

INFORMATIONS GÉNÉRALES**Recommandations de mise en oeuvre**

1. Les zones de collage devront être propres et exemptes de graisse. Nettoyer les surfaces à l'aide d'un dégraissant approprié laissant une surface propre et sèche.
2. Appliquer l'adhésif sur l'une des surfaces à coller. Ne pas déposer ou étaler l'adhésif à l'aide un pinceau ou papier tissé. Assembler immédiatement les pièces. Les pièces doivent être accostées avec précision, il est recommandé de ne pas ajuster les pièces après assemblage.
3. Maintenir les pièces assemblées jusqu'à l'obtention d'une résistance suffisante pour la manipulation des pièces.
4. Attendre que le produit développe toutes ses performances avant de le solliciter (généralement 24 à 72 heures après assemblage, en fonction du jeu, des matériaux et des conditions ambiantes).

Stockage

Conserver le produit dans son emballage d'origine fermé dans un local sec. Certaines informations de stockage peuvent être indiquées sur l'étiquetage de l'emballage.

Conditions optimales de stockage : 2°C à 8°C. Des températures de stockage inférieures à 2°C ou supérieures à 8°C peuvent affecter défavorablement les propriétés du produit.

Pour éviter de contaminer le produit, ne jamais remettre dans son contenant d'origine un produit sorti de son emballage.