



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

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.

CORRIGE

1. Préconisation (16 points)

La technique du Vitrage Exterieur 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.

1. Qu'appelle-t-on un adhésif structural ou structurel ?

(1 point)

Adhésif capable de supporter des contraintes mécaniques élevées (cisaillement $>7\text{MPa}$) pendant des temps longs dans des ambiances sévères.

2. Établir le cahier des charges du collage cadre en aluminium anodisé/vitrage.

(4 x 1,5 = 6 points)

Supports :

aluminium anodisé : rigide, imperméable, lisse, inoxydable, facilement mouillable, pas de TS

verre : rigide, imperméable, lisse, facilement mouillable, dégraissage

Géométrie : plan

Encollage : manuel, en atelier, par extrusion, grammage élevé

Adhésif : structural (prise par réaction chimique), ES_m = proche de 100 %, viscosité élevée (mastic), prix qui peut être élevé, TO adapté à une application manuelle, TP qui peut être long (cadences faibles), peu de retrait, souple (élastomère), non corrosif

Assemblage collé : résistance au fluage, cisaillement, traction, compression, vibrations, choc, fatigue, résistance aux UV, à l'oxydation, à l'eau, aux intempéries, aux polluants, à l'ozone, aux vents, aux incendies, résistance de -50°C à 150°C , garantie du collage pour 10 ans, assure étanchéité, dilatation thermique importante entre les supports

3. Préconiser une famille de colle utilisable parmi la liste suivante et justifier la réponse par rapport à chaque proposition de la liste

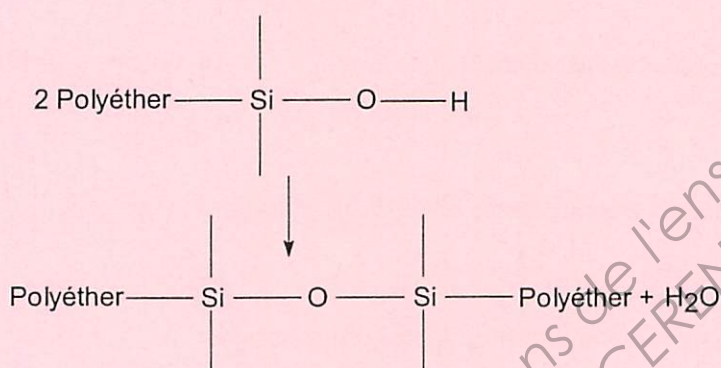
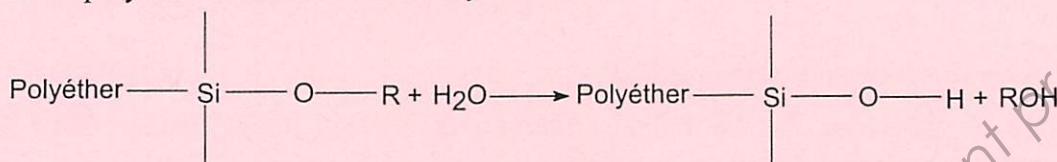
(4 points)

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

- Colle acrylique réactive : pas adapté pas assez souple tenue au vieillissement inadaptée
- Hot melt base élastomère : pas adapté, adhésif non structural
- Mastic MS polymère : pas adapté, trop souple adhésif non structural
- Silicone 1K : oui car élastomère qui a une résistance au vieillissement excellente

4. Quel est le mode de prise d'un mastic MS polymère? Citer pour cette formulation la nature chimique du liant et la nature de ses groupements terminaux? Écrire l'équation de la réaction. (2 points)

Prise chimique par réaction à l'humidité
Liant polyéther à terminaison alcoxysilane



5. Quels sont les constituants d'une formulation hot melt base élastomère? Indiquer également leur rôle. (2 points)

Liant : élastomère bloc apporte les propriétés mécaniques, chimiques et physiques

Résine tackifiante : apporte le tack

Plastifiant : apporte de la souplesse

Stabilisant thermique

6. Quel est le mode de prise d'une colle acrylique réactive ? Préciser le type de réaction chimique ayant lieu lors de la prise (1 point)

Prise chimique, polymérisation radicalaire

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, matière plastique possédant une énergie de surface relativement élevée (environ 45 mN/m).

Le décor possède une face arrière en aluminium.

L'adhésif utilisé est une colle cyanoacrylate dont les caractéristiques sont données dans le tableau 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 (3 points)

cause	solution
Problème de nettoyage des supports, ou pollution après nettoyage	Vérifier le nettoyage et le process
Quantité de colle insuffisante	Vérifier le matériel
Temps de maintien 10 sec peut être trop court si température ou humidité trop basse, ou jeu trop fort	Vérifier en les différents paramètres et augmenter le temps de maintien
Tg de la colle : 21°C donc colle trop rigide	Changer pour une colle plus souple
Tenue à l'eau et l'humidité de la colle faible	Changer de colle
Pas de traitement de surface des supports	Faire un traitement de surface

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 ? et comment pourrait-on y remédier ? (2 points)

Le cyanoacrylate est volatil, donc se dépose sur le pourtour du collage et réagit donc forme un voile blanc. Pour y remédier, utiliser un alkoxy-cyanoacrylate plus lourd donc moins volatil.

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 ?
Épaisseur d'adhésif (1 point)

4. Expliquer pourquoi la vitesse de polymérisation dépend du jeu. (1 point)
Plus le jeu est fort plus la quantité d'adhésif est importante donc plus la prise est longue

5. Expliquer pourquoi la vitesse de polymérisation dépend de l'humidité. (1 point)
Réaction amorcée par l'humidité donc si forte humidité réaction plus rapide

6. Quelles informations sont manquantes pour reproduire les essais de cisaillement dans la partie « Performances du produit polymérisé » ? (1 point)

Température de l'essai ; vitesse de traction,

7. Deux types de viscosité sont donnés dans la fiche technique.

- 7.1. Expliquez le principe de mesure de chacune de ces viscosités. (1 point)

Viscosité cône plan : Le produit est placé sur un plan et le mobile conique sollicite le produit en rotation à 25°C

Viscosité Brookfield Le produit est placé dans un pot et un mobile est plongé dans le produit à 25°C. La viscosité est déduite de la contrainte mesurée par comparaison à des étalons.

7.2. Que pouvez-vous déduire de ces deux données sur le comportement de l'adhésif? **(1 point)**

Viscosité cône plan

Pour un gradient de vitesse de 3000 s^{-1} , on regarde la contrainte et on en déduit la viscosité par le rapport contrainte sur gradient de vitesse à 3000 s^{-1} ce qui correspond à un fort cisaillement

Viscosité brookfield

Le mobile utilisé est le n°1 et on le fait tourner à 30 t/min ce qui correspond à un faible cisaillement

La viscosité mesurée à faible cisaillement est légèrement plus élevée que celle mesurée à fort cisaillement. On peut dire que le produit est très légèrement rhéofluidifiant mais vu l'incertitude sur la mesure, on peut dire qu'il est newtonien

7.3. L'une des viscosités est mesurée à 3000 s^{-1} . Est ce représentatif du mode de dépose de la colle? **(1 point)**

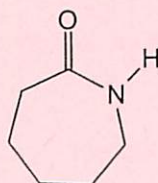
Pour savoir si la dépose se fait à 3000 s^{-1} , il faudrait connaître la vitesse de sortie du produit ainsi que le diamètre de l'orifice de sortie.

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 ?*

Hot melt polyuréthane réactif

(1 point)

2. *Donner le mécanisme de prise d'un HMPUR classique.*

Application à la fusion et refroidissement + réaction avec l'humidité de l'air à écrire **(1 point)**

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.*

Hydrogène de NH

(1 point)

3.2. *Donner le mécanisme de prise d'un HMPUR à isocyanate bloqué.*

Application à la fusion à température supérieure au déblocage + Déblocage puis réaction avec l'humidité de l'air et refroidissement

(2 points)

3.3. *Quel est l'intérêt d'un tel HMPUR ?*

Conservation plus simple

(1 point)

4. *Que signifient les termes amorphes et semi-cristallins ? Quelle principale propriété apporte chaque polyester à l'adhésif ?*

Amorphe : macromolécules désordonnées (donne adhésion + participe à la formation du polyuréthane)

(1 point)

Semi-cristallin : macromolécules ordonnées (renforce la cohésion)

(1 point)

5. *Donner 3 exemples d'additifs que l'on pourrait utiliser dans cette formule. Pour chaque type d'additif, on précisera sa nature chimique et son rôle.*

3 au choix parmi :

Antioxydant (phénol encombré)

AntiUV (absorbeurs UV ou amines encombrées)

Piégeur d'eau (zéolithes)

Catalyseur (sel d'étain ou amine tertiaire)

Promoteur d'adhérence (silane)

(3 = 6 x 0,5 points)

6. Donner la formule semi-développée de l'hexanediol. Retrouver par un calcul le poids équivalent en hydrogène actif $E_{H,3}$.



(1 point)

$$E_{H,3} = \frac{M}{2} \text{ donc } E_{H,1} = 59 \text{ g.mol}^{-1}$$

(1 point)

7. Que signifie le sigle MDI ?

(1 point)

Diphénylméthylène diisocyanate

8. Le MDI est un polyisocyanate aromatique. Donner les différences de propriétés entre les polyisocyanates aliphatiques et les polyisocyanates aromatiques.

Les polyisocyanates aromatiques sont plus réactifs et moins chers que les aliphatiques mais plus sensibles aux UV.

(1 point)

9. Calculer (à 10^{-3} mol près) la quantité de matière n_{OH} de fonction alcool OH présentes dans le mélange polyester 1, polyester 2 et hexanediol de la formule (mélange I avant ajout du MDI).

$$n_{\text{OH}} = 0,122 \text{ mol}$$

(1 point)

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.

$$m_{\text{MDI}} = 32 \text{ g}$$

(1 point)

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.

$$n_{\text{NCO}} = 0,122 \text{ mol}$$

(1 point)

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

$$m_{\text{caprolactame}} = 14 \text{ g}$$

(1 point)

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
30 %	tétrahydrofurane
20 %	cyclohexanone
30 %	méthyléthylcétone

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

solvant	densité à 20°C	Paramètre de solubilité δ en $\text{MPa}^{1/2}$			
		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

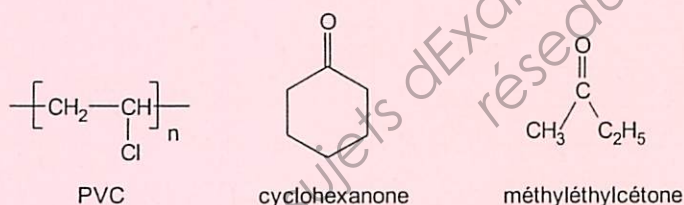
Ces paramètres ont l'inconvénient de nécessiter une représentation dans un espace tridimensionnel. Pour des raisons pratiques, il est possible de recourir à un espace bidimensionnel dans lequel sont représentés la composante δ_v , en abscisse (définie ci-dessous) et la composante δ_h en ordonnée.

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

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, du cyclohexanone et du méthyléthylcétone.



(1,5 = 3x0,5 point)

2. Décrire le mode de prise de cette colle et expliquer le processus de collage des tuyaux en PVC.

Prise physique : évaporation des solvants et interdiffusion

(2 points)

3. Citer le nom des trois paramètres de solubilité de Hansen δ_d , δ_p et δ_h .

δ_d paramètre de dispersion

δ_p paramètre de polarité

δ_h paramètre de liaison hydrogène

(1,5 = 3x0,5 point)

4. Identifier les solvants capables de solubiliser seuls le PVC parmi les solvants utilisés dans la formule.

Les trois solvants sont capables de solubiliser le PVC car $SP = 3,7$ (THF) - 3,5 (cyclohexanone) et 3,8 (MEK). **(1 point)**

5. Proposer une explication pour l'utilisation d'un mélange de trois solvants au lieu d'un unique solvant (parmi le tétrahydrofurane, la cyclohexanone et le méthyléthylcétone) pour la formulation.

Fixer la volatilité du mélange, diminuer le prix...

(1 point)

On décide de remplacer la cyclohexanone par le cyclohexane dans le mélange de solvants de la formulation tout en gardant les proportions massiques.

6. Commenter les différences de valeur des paramètres de solubilité de Hansen du cyclohexane par rapport à la cyclohexanone.

δ_d est similaire car présence de liaisons de London pour les deux solvants

δ_p de la cyclohexanone plus élevé car la cyclohexanone est plus polaire que le cyclohexane

δ_h du cyclohexane est nul car il ne peut pas participer à des liaisons hydrogène contrairement au cyclohexanone.

(1,5 = 3x0,5 point)

7. Déterminer les compositions massiques puis volumiques des solvants dans le mélange de solvants (et non dans la formulation) de la formule B.

solvant	THF	cyclohexane	MEK
Composition massique	37,5 %	25 %	37,5 %
Composition volumique	34,8 %	26,5 %	38,7 %

(2 points)

8. Calculer les paramètres de solubilité de Hansen puis les paramètres δ_v et δ_h du mélange de solvants utilisé dans la formule B.

$$\delta_d = 16,4 - \delta_p = 6,3 - \delta_h = 4,8 - \delta_v = 17,6$$

(2 = 4x0,5 points)

9. Est-ce que le mélange de solvants est un solvant vrai du PVC ? Justifier votre réponse.

Oui car $SP = 4,7$

(0,5 point)