

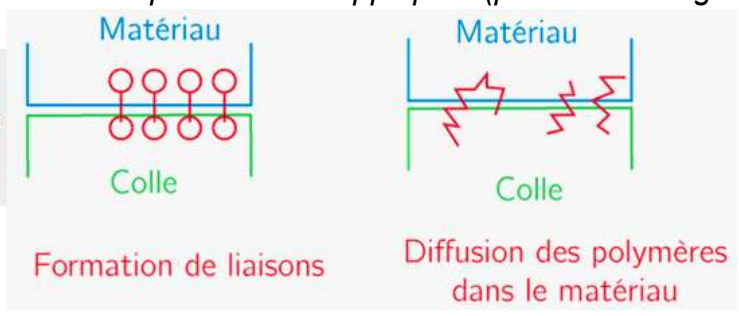
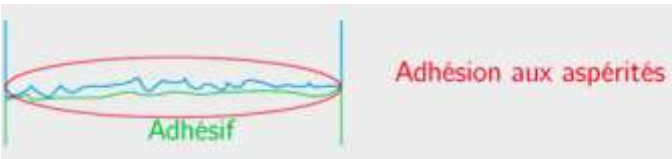


I – Adhésif et colle

Document 1 De l'adhésif à la colle

Un **adhésif** est une substance liquide ou gélatineuse utilisée intercalée entre deux matériaux pour maintenir entre eux, les plus utilisés étant les **colles** et les ciments. Cette substance, généralement un polymère, peut être d'origine naturelle, animale ou végétale, (latex, os, etc.) ou synthétique (vinylique, époxy, polyuréthane, cyanoacrylate, etc.).

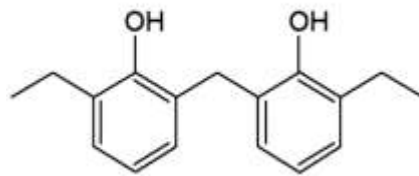
Les colles sont caractérisées par le fait qu'elles se solidifient après application (formation de liaisons ou diffusion de polymère au sein du matériau), tandis que les adhésifs, dans le langage courant, sont des matériaux solides mous qui n'évoluent pas une fois appliqués (points d'ancrage mécanique).



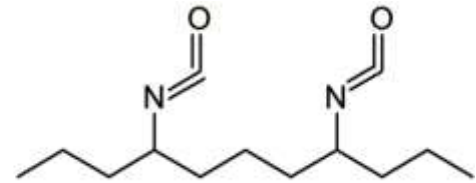
On peut définir la qualité d'un adhésif à sa bonne adhésion aux substrats qu'elle relie.

Exemples d'adhésif

Adhésif phénolique

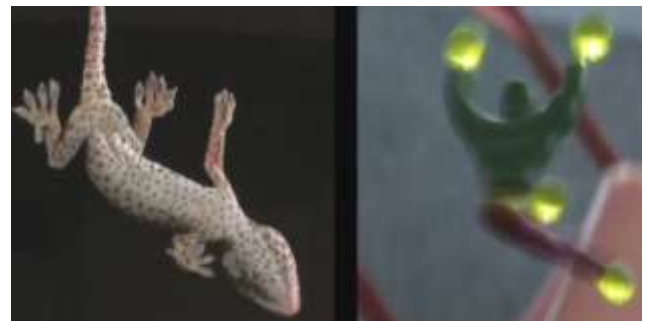


Adhésif isocyanate



Document 2 Peut-on coller sans colle ?

Entre la plupart des matériaux existent des forces susceptibles de créer une adhésion sans colle, comme chez le gecko, les forces de Van der Waals, des interactions faibles, mais qui, en très grande quantité, exercent une action non négligeable. <http://videothèque.cnrs.fr/doc=2268> Ainsi, une lame de microscope en verre retient temporairement une autre lame, ce qui n'est pas le cas du plexiglas.



Comment l'expliquer ?

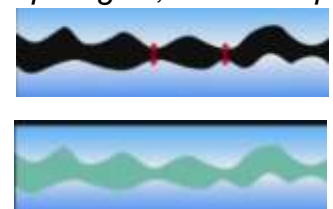
Verre

Plexiglas



Ce phénomène est lié à la différence de structure entre les deux matériaux. La surface du plexiglas, beaucoup moins lisse que celle du verre, rend l'action des forces de Van der Waals moins efficace, car celles-ci agissent uniquement sur les pointes des aspérités.

La seule solution pour faire adhérer les deux surfaces de plexiglas est donc d'utiliser... de la colle qui va combler les rugosités des supports.



Document 3 Les différentes théories

Les principales théories sur l'adhésion sont au nombre de quatre.

● L'adhésion par **diffusion** : l'inter-diffusion entre les deux surfaces suppose la solubilité mutuelle des matériaux en contact. Ainsi, si adhésif et matériaux à coller sont

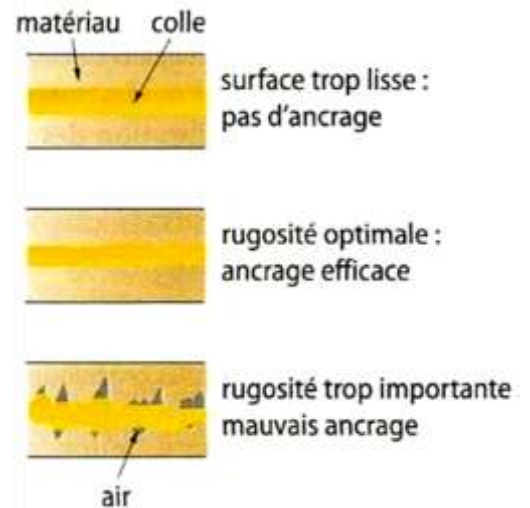


composés de polymères compatibles, les chaînes macromoléculaires de l'adhésifs vont diffuser à l'interface du matériau selon un mécanisme appelé reptation.

- L'adhésion **mécanique** (ci-contre) : la colle pénètre dans les aspérités du matériau, donnant lieu à plusieurs points d'ancrage mécanique après solidification. L'efficacité de cette adhésion dépend de la rugosité du matériau.

- L'adhésion **physique** : dans tous les cas, l'adhésif crée des liaisons électrostatiques intermoléculaires de type interactions de Van der Waals avec le matériau. Elles sont traduites par l'aptitude de l'adhésif à mouiller le matériau : l'adhésif doit pouvoir s'étaler, occuper la plus grande surface possible sur le substrat. Cet étalement est évalué par l'angle de contact θ_e (voir document 4).

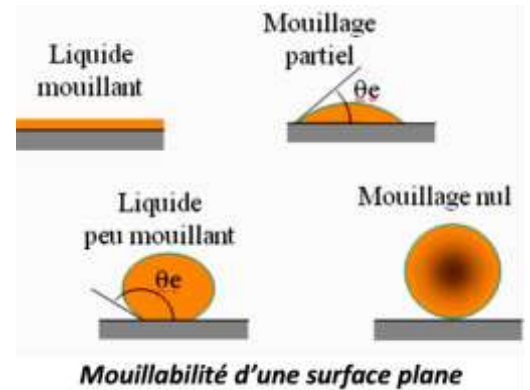
- L'adhésion **chimique** : des liaisons covalente ou de type ionique peuvent se former à l'interface colle/matériaux lors de réactions chimiques.



Document 4 Adapter la colle aux matériaux à assembler

Le pouvoir de la colle repose donc sur sa capacité à créer des liens entre eux, qui, malgré leur proximité apparente à l'œil nu, restent éloigné à l'échelle moléculaire. Un assemblage correct de deux matériaux repose sur différents points selon la nature de la colle et des matériaux.

Premièrement, la **mouillabilité de la colle**, correspond à la capacité de la colle à s'étaler sur la surface à laquelle elle doit adhérer. En effet, lors de l'application de la colle, celle-ci cherche à rentrer par capillarité à l'intérieur de manière à augmenter la surface de contact entre les deux matériaux. Lors d'un mauvais mouillage, des bulles d'air se retrouvent emprisonnées derrière la colle et fragilisent les liaisons après le séchage au point de permettre la séparation les matériaux initialement assemblés.



Lors de l'**assemblage**, les liaisons chimiques que la colle peut installer entre les matériaux appartiennent à deux types : l'un appelé covalent, l'autre ionique. Dans la liaison covalente, les atomes de colle partagent certains de leurs électrons avec ceux du matériau. Ainsi pour les métaux, les colles dites « epoxy » attaquent chimiquement la surface, créant des liaisons covalentes. En revanche, quand deux espèces de charge électrique opposée s'attirent, une liaison ionique s'établit. C'est le type de liaison qu'utilise la simple colle blanche pour faire tenir deux feuilles de papier entre elles ; il en va de même pour l'assemblage du carton et du bois

Enfin, **le séchage**, étape primordiale, car, sous forme liquide, la colle n'adhère pas et peut être séparée du matériau à coller. Cependant, une fois durcie, les liaisons formées sont scellées et bien plus difficiles à briser. Très souvent, le temps de séchage correspond au temps d'évaporation du solvant qui compose la colle et qui doit disparaître afin que celle-ci durcisse.

À chaque matériau son mode de collage

Pour être efficaces, les colles utilisées doivent être formées de la même nature de molécules que celles des matériaux à joindre. Sous une forme liquide, les molécules de la colle pénètrent dans les deux solides, se mêlent à eux et réagissent avec leurs molécules pour former de nouvelles chaînes moléculaires. Le phénomène permet de faire passer ces chaînes d'un solide à l'autre, le tout formant alors un maillage très résistant. Quant à la super glue, révolution moderne de la colle, elle fait appel à un ingrédient appelé cyanoacrylate. Cette molécule a la propriété de se figer en présence de molécules d'eau. Et de l'eau, on en trouve... sur toutes les surfaces ! Voilà comment elle parvient à souder deux solides, mais aussi les doigts, toujours imprégnés de sueur, si on n'y prend pas garde.

Document 5 Les forces en jeu

Les colles liquides, ou susceptibles de le devenir par chauffage, forment une goutte au contact de la surface plane et lisse d'un solide à coller. Plus la goutte s'étale naturellement sur le solide, meilleur est le mouillage et plus l'adhésion sera efficace. La goutte (liquide) est en contact avec le matériau (solide) et une partie s'évapore (gaz). Ainsi on a un système constitué des 3 phases (solide, liquide et gaz).

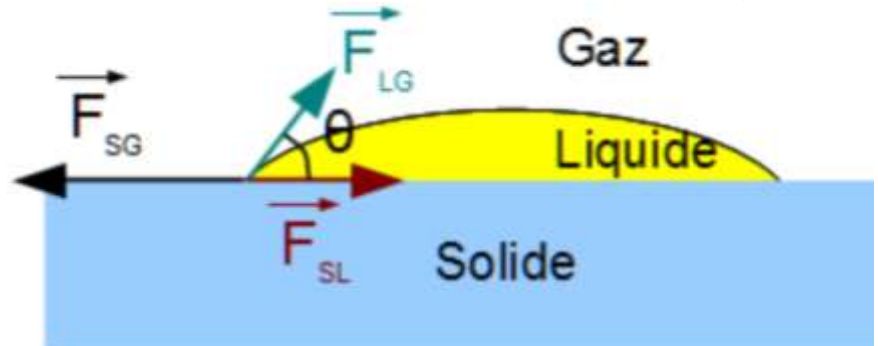
La goutte prend une forme qui minimise l'énergie du système {solide-liquide-vapeur}. Comme le montre la figure ci-contre, l'angle de contact θ dépend des forces de contact qui agissent à l'interface :

- F_{SL} : force solide-liquide
- F_{SG} : force solide-gaz
- F_{LG} : force liquide-gaz

Les lois de la mécanique imposent que la somme des projections des 3 forces le long de la surface de contact soit nulle. Sur l'axe horizontal, on peut donc écrire :

$$F_{SG} = F_{SL} + F_{LG} \cdot \cos \theta$$

Les intensités des forces dépendent des matériaux.

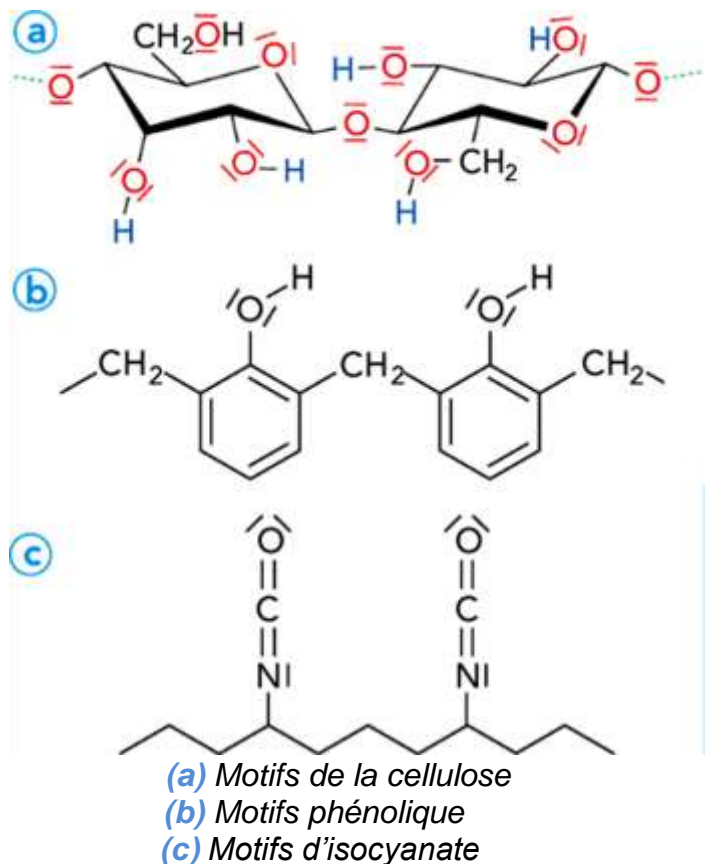
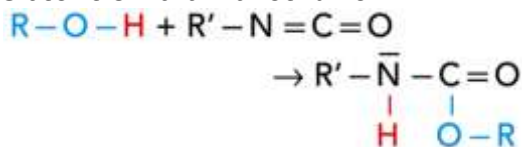


Forces sur une goutte de colle

Document 6 Collages de matériaux celluloseux

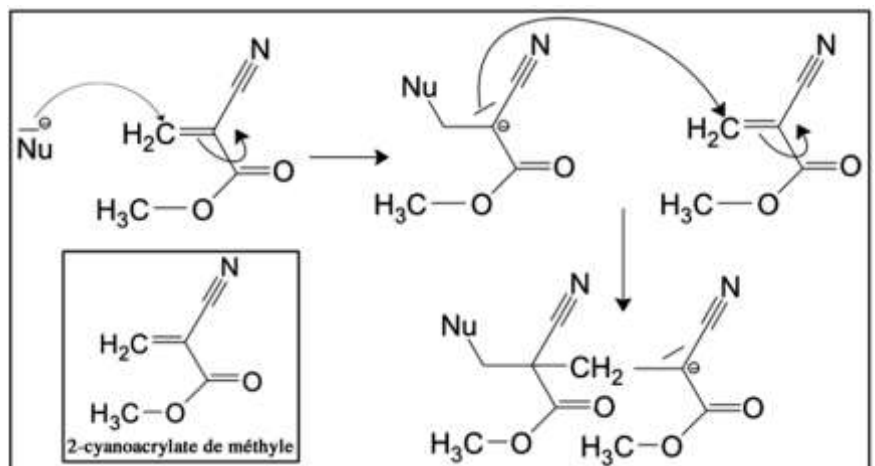
La cellulose, polymère naturel, est le principal constituant des végétaux et, en particulier, de la paroi de leurs cellules. Les macromolécules de cellulose associées forment des microfibrilles, qui elles-mêmes associées en couches, forment les parois des fibres végétales. Il s'établit des liaisons hydrogène entre les molécules de glucose des différentes chaînes. Composant essentiel du bois, du papier, du carton et de très nombreux textiles, ses matériaux sont souvent assemblés à l'aide de colles phénoliques ou isocyanates qui vont agir différemment. Ainsi, en présence du second type de colle, il se forme un uréthane.

Obtention d'un uréthane



Document 7 Les cyanoacrylates

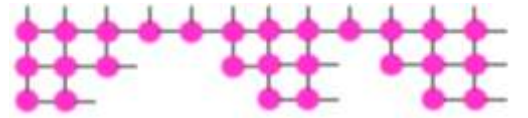
Les cyanoacrylates polymérisent rapidement en présence d'anions (Nu^{\ominus} = nucléophile). La polymérisation anionique démarre le plus souvent grâce à l'humidité naturellement présente sur les substrats, bien que dans certains rares cas, un amorceur anionique (ion hydroxyde, amines, alcools, etc.) puisse être utilisé. Dans ce



cas précis, l'humidité suffit à amorcer la polymérisation. Lors de la polymérisation, il se forme de longues et solides chaînes polaires.

II – Analyse des documents

- 1) La colle est un type d'adhésif. Cependant, dans le langage courant, quelle distinction fait-on entre les deux termes ?
- 2) Quel type d'interaction existe entre n'importe quel matériau ? Pourquoi, selon ces matériaux, se manifeste-elle par des effets observables ou pas ?
- 3) Qu'est-ce qu'une liaison covalente ? une liaison ionique ? une liaison de Van der Waals ?
- 4) Quelle est la conséquence d'une mauvaise mouillabilité de la colle ?
- 5) L'adhésion moléculaire est une technique de fixation de deux surfaces parfaitement lisses qui, lorsqu'elles sont mises en contact, permettent aux atomes de leur surface de former des liaisons covalentes. En supposant que deux substances parfaitement en contact établissent des liaisons chimiques entre leurs atomes de surface, expliquer l'action de la colle entre les deux surfaces rugueuses à assembler (point de vue microscopique).



- 6) À l'aide des documents 3 et 4, justifier que les deux collages utilisés pour les cartons en cellulose du document 6 illustrent les adhésions physique et chimique.
- 7) La colle cyanoacrylate est constituée d'une espèce chimique appelée cyanoacrylate de méthyle qui peut réagir sur elle-même pour former un polymère. Expliquer ce qu'est un polymère. Recopier la formule de la molécule et entourer les deux groupes caractéristiques du monomère.
- 8) En étudiant le document 5 :
 - a. Écrire la relation vectorielle liant les trois vecteurs \vec{F}_{SL} , \vec{F}_{SG} et \vec{F}_{LG} .
 - b. Pourquoi la coordonnée de \vec{F}_{LG} sur un axe horizontal passant par les deux autres vecteurs prend la valeur $F_{LG} \cdot \cos\theta$.
 - c. Pour obtenir un bon collage, la valeur de θ doit-elle être plutôt de 15° ou 85° ? Justifier.
 - d. Définissez un mouillage parfait et la valeur de θ correspondante.
 - e. L'adhésion d'une résine époxy ($F_{LG} = 44,0 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) est-elle plus satisfaisante sur une surface en polyéthylène ($F_{SG} = 31,0 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$; $F_{SL} = 41,0 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) ou sur une surface en aluminium ($F_{SG} = 500 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$; $F_{SL} = 456 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) ?
- 9) Existe-t-il une colle universelle ? Justifier. Pourquoi la super glue peut-elle être considérée comme plus « universelle » que les autres ?
- 10) Classer les liaisons covalente, Van der Waal et hydrogène par ordre croissant. Peut-on en conclure que l'adhésion physique possède moins d'efficacité dans le collage que l'adhésion chimique ?

III – Fabrication d'une colle à partir de la caséine du lait

Document 1

La caséine du lait

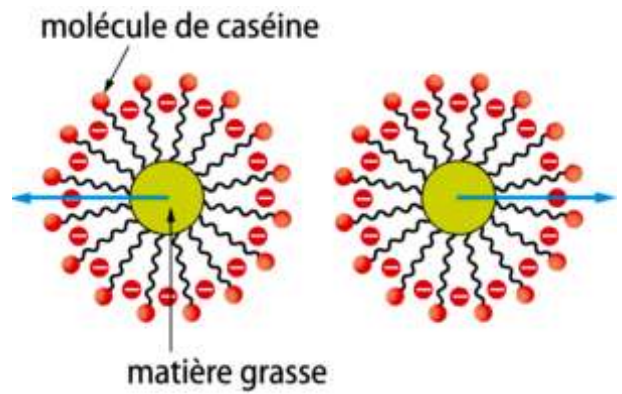
Stable sous certaines conditions, le lait est un mélange complexe d'eau (87 %) et de nutriments (extrait sec : 13%), constitués de lipides, de protéines, de glucides et de matière saline. Les protéines les plus abondantes dans le lait sont les caséines, des macromolécules constituée de 206 acides aminés reliés entre eux formant une longue chaîne carbonée et azotée dit lipophile, car peu soluble dans l'eau et possédant une affinité pour les graisses et d'un bout de chaîne dit hydrophile car soluble dans l'eau. On dit que la caséine est **amphiphile** ou encore que c'est un **tensioactif**. La charge de la caséine varie avec le pH, comme l'indique le diagramme ci-contre.



Ainsi, pour pH supérieur à 4,6, la caséine est globalement chargée négativement. Dans le lait bien conservé, le pH est égal à 6,5 : les matières grasses (lipides insolubles dans l'eau) s'entourent de molécules de caséine, dont la partie lipophile baigne dans la matière grasse et la partie hydrophile baigne dans l'eau. Il se forme des micelles, constituées de gouttelettes de matière grasse entourées de molécules de caséine.

Le lait est une émulsion naturelle. La couche externe des micelles étant négative, ces dernières se repoussent entre elles, voir figure ci-contre, ce qui empêche la précipitation des matières grasses.

En faisant varier le pH du lait, on diminue la répulsion électrostatique entre micelles, et on peut ainsi provoquer leur précipitation sous forme d'un coagulum de matière grasse et de caséine : le caillé. Débarrassé des matières grasses qu'il contient, le caillé est l'ingrédient principal d'une colle : la colle à la caséine.



Données

| Nom | Données physico-chimiques |
|-----------------|---|
| Acide | Soluble dans l'eau, l'éthanol, l'acétone. |
| Acétone | Très soluble dans l'eau, bon solvant de matières grasses. |
| Caséine de lait | Insoluble en solution aqueuse acide et dans l'acétone, soluble en solution aqueuse basique. |

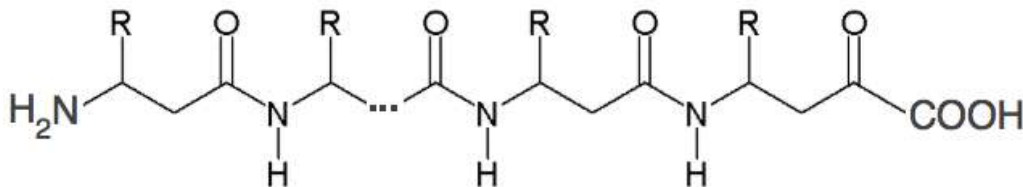
Composition pour 100 g de lait

| | |
|-----------|--------|
| Eau | 89,2 g |
| Lactose | 4,7 g |
| Protéines | 3,2 g |
| Lipides | 1,6 g |
| Calcium | 0,1 g |
| Phosphore | 0,1 g |
| Autre | 1,1 g |

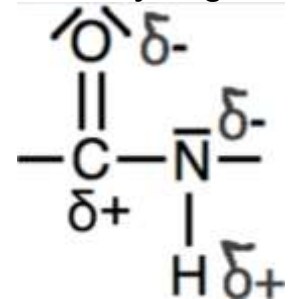
Document 2 Les protéines

Une protéine, dont la caséine, est une macromolécule biologique composée d'une ou plusieurs chaînes d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques (chaîne polypeptidique). En général, on parle de protéine lorsque la chaîne contient au moins 100 acides aminés. Le schéma ci-dessous montre la liaison peptidique formée entre deux acides aminés.

Structure de la caséine



Liaisons hydrogène



Les liaisons C=O étant polarisées comme celles N-H, des liaisons hydrogène vont se former entre le O porté par le C et le H porté par le N, ainsi qu'avec les O et H de groupement hydroxyle – OH.

Propriétés acido-basiques

Les polypeptides possèdent des propriétés acido-basiques en raison de la présence de deux groupes caractéristiques dans leur structure :

- amine : (R-NH₃⁺/R-NH) dont le pK_A est de l'ordre de 9 ;
- carboxyle : carboxyle (R-COOH/R-COO⁻) dont le pK_A est de l'ordre de 4

Document 3 Les mécanismes de collage

Pour un, l'adhésif doit se fixer solidement sur les deux surfaces en vis-à-vis et il doit se rigidifier pour former un lien résistant.

• L'adhésif doit se fixer solidement sur les surfaces

Comme les vernis, peintures, teintures et encres qui doivent "s'accrocher" au support, les molécules d'adhésif doivent former avec les molécules du support des liaisons fortes (covalentes ou ioniques) ; elles peuvent aussi former des liaisons de plus faible énergie (liaisons hydrogène

par exemple) qui, si elles sont seules à s'exercer, doivent être en plus grand nombre pour permettre une fixation suffisante.

| Type de liaison | covalente | ionique | hydrogène | Van der Waals |
|--|-----------|----------|-----------|---------------|
| Énergie de liaison en kJ.mol^{-1} | 100 à 600 | 40 à 800 | 10 à 20 | < 10 |

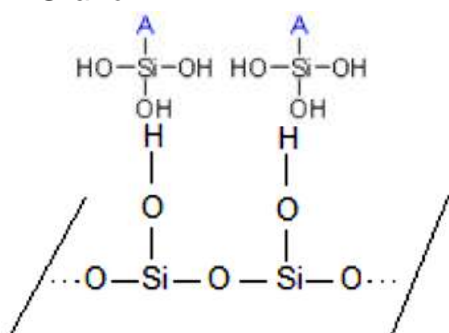
• **L'adhésif doit rigidifier**

Secs, tous les adhésifs sont des polymères. Certains le sont déjà au départ, mais en solution dans un solvant qui, une fois évaporé, leur permet d'adopter une structure rigide. D'autres sont à l'état de monomère et deviennent rigides en se polymérisant. D'autres encore se présentent en deux substances et ce n'est qu'une fois mélangées que la polymérisation débute.

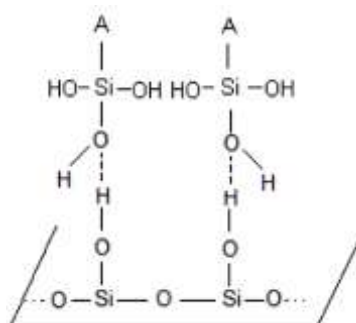
Exemple de collage par liaison covalente (verre – colle silanol)

Silanol

Étape 1 : le verre absorbe l'adhésif

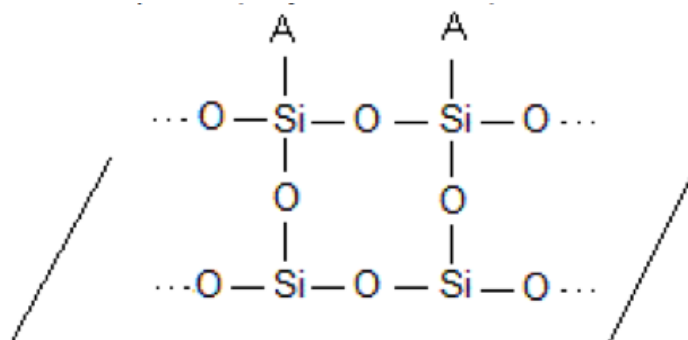
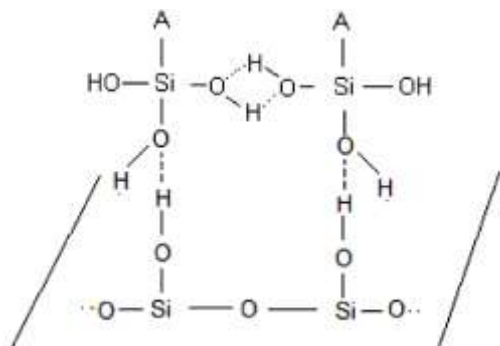


Surface du verre



Étape 2 : les molécules de silanol se lient entre elles

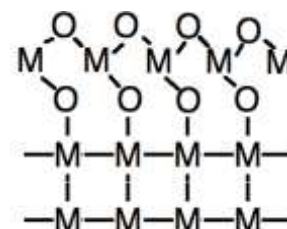
Étape 3 : par élimination d'eau, une polymérisation se produit avec formation de liaisons de covalence.



Document 4 Surface des matériaux

Le papier est obtenu à partir d'une pâte de cellulose dans laquelle on incorpore un composé minérales tel que de la craie (CaCO_3) afin de lui conférer une opacité ainsi qu'une rigidité suffisante.

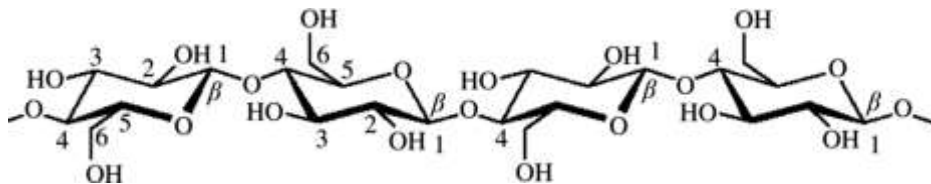
Le métal possède, pour certains, une surface recouverte par une fine couche d'oxyde qui le protège de l'oxydation de l'air (ci-contre). Ex : aluminium et alumine (Al_2O_3).



Les plastiques existent sous de formes aussi diverses que variés. Voici les motifs de deux plastiques parmi les plus répandus.

| | |
|--|---|
| Le PVC (canalisations grises d'évacuation des eaux usées) : polychlorure de vinyle | Le PET (bouteilles en plastique) : polyéthylène Téréphtalate |
| $\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{Cl} & \text{H} & \text{Cl} \\ & & & \\ -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$ | $\left(\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right)_n$ |

Le bois est principalement constitué d'une fibre naturelle appelée cellulose. Il s'agit d'un polymère du glucose



Matériel à disposition

- bécher
- balance, capsule, spatule
- éprouvettes de 10 et de 100 mL
- papier pH

Produits

- caséine extraite
- hydroxyde de calcium
- carbonate de sodium
- pissette d'eau distillée

Partie expérimentale

A – Extraction de la caséine (réalisée au préalable au laboratoire)

- Introduire 60 mL de lait écrémé dans un bécher.
- Verser dans le lait une solution d'acide éthanoïque (vinaigre) pour atteindre un pH proche de 5
- Mettre le bécher quelques minutes dans le bain marie : la caséine apparaît sous la forme solide.
- Refroidir le bécher dans un bain de glace.
- Séparer soigneusement la caséine de l'eau et sécher la caséine.
- Ajouter 5 mL d'acétone pour séparer la caséine des matières grasses.

B – Préparation de la colle

- Dans un récipient en verre, mélanger soigneusement 2,0 g de caséine extraite précédemment, 0,4 g d'hydroxyde de calcium (CaHO_2) et 0,2 g de carbonate de sodium (Na_2CO_3).
- Ajouter, **si nécessaire**, de l'eau distillée et agiter jusqu'à obtention d'une pâte homogène. Vérifier à l'aide de papier pH que la pâte possède un pH basique.
- Tester votre colle sur une feuille de papier.

Questions à propos de l'expérience

- 1) Expliquer les termes « hydrophile » et « lipophile ».
- 2) Que constitue le lait de par sa composition ? Expliquer le rôle joué par la caséine dans la stabilité du lait ?
- 3) Quelle est la charge portée par les « molécules » de caséine dans le lait ? Même question une fois l'addition d'acide éthanoïque réalisée.
- 4) Justifier l'utilisation d'acide éthanoïque.
- 5) Pourquoi le lait se met-il à cailler ? Quelle est la composition du caillé ?
- 6) Justifier l'ajout d'acétone.
- 7) Un acide aminé peut s'écrire sous la forme $\text{H}_2\text{N-R-COOH}$.
 - a. Donner les 3 formes acide/bases associées à cet acide aminé.
 - b. Placer ces trois formes dans un diagramme de prédominance.
 - c. Montrer qu'à l'issue de la préparation de la colle, la caséine se trouve sous une forme ionique.
- 8) Les protéines de lait sont constituées à 80 % de caséine. Le lait a une densité égale à 1,034. Déterminer la masse de caséine contenue dans les 100 mL de lait. La comparer à la masse de 12,0 g extraite et conclure sur la composition de la pâte. Donnée : $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g.mL}^{-1}$
- 9) Expliquer pourquoi un mélange de fromage et de chaux (constituée d'hydroxyde de calcium) était utilisé au moyen-âge comme colle à bois ainsi que comme ciment.

Questions à propos du collage

- 1) Sur l'exemple donné dans le document 3, faire apparaître les liaisons covalentes formées lors du collage du verre. Quelle est la solidité de ce collage ?
- 2) La caséine ne forme pas de liaisons covalentes lors du collage. Sur quels types de liaisons se base le collage avec la caséine ?
- 3) Parmi les différents matériaux proposés dans les documents 3 et 4, indiquez lesquels peuvent être fixés à l'aide de la colle à la caséine. Justifier au cas par cas et discuter de la solidité du collage.