

TP Matériaux

Table Des Matières

1 - Le Collage	4
1.1 Histoire du collage.....	4
1.2 Composition du lait.....	6
1.3 Préparation de la colle.....	7
1.4 Fonctionnement des colles.....	8
1.5 Données.....	10
1.6 Interprétation.....	10
1.7 Correction.....	11

Objectifs

Comprendre le principe d'un type de collage
Fabriquer une colle à base de lait.

1.1 Histoire du collage

La nature et les produits collants

L'assemblage, consiste en l'opération élémentaire de faire en sorte que deux objets soient rendus solidaires.

Il faut signaler que la nature a toujours été particulièrement généreuse, puisque de tout temps et en tout lieu, elle a mis à la disposition de l'Homme un grand nombre de produits adhésifs naturels d'origines végétale, animale et minérale tels que la glu extraite de l'écorce du houx, le jus de gousse d'ail pressée (employé au début du XXe siècle par les lunetiers pour parfaire le maintien des verres dans leur monture), la gomme arabique extraite de l'acacia (la gomme arabique est le principal composant de la pastille Valda®, qui, comme on le sait, colle aux dents et est tout à fait capable de provoquer le descellement non souhaité d'une prothèse dentaire), le latex tiré de certaines espèces d'hévéas dont on tire le caoutchouc, comme base de nombreuses colles, la sève résineuse des conifères, les farines de céréales, le goudron de charbon de bois, les blanc et jaune d'œuf ainsi que le miel (utilisés au Moyen Âge et au début de la Renaissance pour lier les pigments colorés et coller les feuilles d'or sur les manuscrits enluminés), la cire d'abeille (employée pour imperméabiliser les premières céramiques et pour les sceaux), la caséine du lait (utilisée au début XXe siècle dans l'aéronautique naissante), le bitume (substance naturelle minérale fossile que l'on trouve généralement dans les bassins sédimentaires).



Définition : colle et adhésif

Un adhésif est une substance utilisée pour maintenir un ou plusieurs matériaux entre eux.

Les adhésifs les plus utilisés sont les colles et les ciments.

La qualité d'une colle tient à sa bonne adhésion aux substrats en regard et une cohésion suffisante. Dans le cas d'un bon collage, la rupture se fait à l'intérieur des matériaux.

Historique

Les premières manifestations de l'utilisation par l'Homme de la viscosité et de la plasticité conférant aux matières naturelles leur pouvoir adhésif remontent à environ 3500 ans avant le début de l'ère chrétienne, par la découverte dans le désert de Judée, dans l'actuelle Cisjordanie, ainsi qu'en Basse Égypte, d'instruments ressemblant à des faucilles réalisées en bois armées d'éclats de silex maintenus par du bitume.

Au Proche-Orient, la première colle utilisée par l'homme fut sans conteste le bitume. D'origine minérale et fossile, comme le pétrole, le bitume affleure dans les bassins sédimentaires.

Des documents égyptiens remontant à quelque 10 siècles avant l'ère chrétienne portent témoignage de la pratique du premier collage par fusion, lequel était utilisé pour assembler des lames et des pointes de flèches dans leurs manches. Enduits de soufre, les objets coupants et pointus étaient mis en place par emmanchement puis chauffés à une température de 115 °C, afin de provoquer la fusion du soufre, liant qui, après refroidissement, assurait la cohésion de l'assemblage souhaité.

Phéniciens et Romains, pour coller le bois, utilisaient fréquemment des os écrasés et des déchets de poissons pour fabriquer des colles d'origines animales. Ce type de colles ainsi que des résines de conifères, mélangé d'ocre, de calcaire et de différentes terres broyées était couramment utilisé dans l'antique Égypte pour décorer les cuves et couvercles des sarcophages.

Adhésifs synthétiques

Le développement des adhésifs synthétiques prend toute son ampleur, dès le milieu du XIXe siècle. À titre d'exemple, pour les étiquettes, les timbres du papier à coller (papier peint, affiche), puis au papier préencollé qu'il suffit d'humecter (timbres) pour aboutir actuellement au papier auto-adhésif.

De nombreuses colles sont à base de caoutchouc, issu du latex circulant dans les canaux de l'écorce d'hévéas.

En 1897, l'allemand Spitteler entreprend l'extraction de la caséine qui est la substance protidique constituant la majeure partie des albumines du lait et qui coagule sous l'action des acides. La colle de caséine fut adoptée immédiatement par l'aéronautique naissante pour le collage du bois et elles furent exclusivement utilisées par les allemands durant la guerre 1914-1918, pour le collage de toutes les pièces en bois des avions et des dirigeables.



Avion durant la première guerre

L'extraction de la gélatine en 1900 va trouver une application immédiate dans le collage du papier et de carton pour les travaux de reliure.

C'est un peu avant la première guerre mondiale qu'apparaissent les colles fabriquées industriellement à partir du caoutchouc naturel. Ces dissolutions sont encore actuellement utilisées pour réparer les chambres à air à l'aide d'une rustine®.

Durant l'entre-deux guerres la révolution a lieu avec la fabrication des résines synthétiques et le développement de la chimie des macromolécules. En 1931, la société Du Pont de Nemours industrialise un caoutchouc "de luxe", le polychloroprène sous le nom déposé Néoprène®. Cette colle est bien connue des bricoleurs actuels, mais son inconvénient majeur est qu'elle colle à elle-même si bien qu'une fois étalée sur les surfaces à réunir, il faut attendre un temps certain l'évaporation partielle du solvant avant l'assemblage et le pressage.

Les silicones apparaissent aux Etats-Unis dès 1937. Les polymères silicones présentent une excellente adhésion sur les matériaux à base de silice ou de silico-aluminates comme les verres.

Le collage métal-métal apparaît dans les années 1940 à la fois aux USA, en Grande-Bretagne et en Allemagne, à la suite d'études entreprises sur le collage caoutchouc-métal, caoutchouc-bois et la mise au point des polyuréthanes et des polyisocyanates. La liaison métal - colle - métal était si résistante que l'on osait faire travailler mécaniquement ces assemblages et les utiliser dans la construction des avions.

1.2 Composition du lait

Le lait est un mélange complexe et instable d'eau (87%) d'eau et de nutriments constitués de lipides, de protéines, de glucides et de matière saline. La protéine la plus abondante est la **caséine**. C'est une **macromolécule** composée d'une longue chaîne carbonée et azotée dite lipophile et d'un bout de chaîne dite hydrophile. On dit que la caséine est amphiphile ou encore que c'est un tensioactif.

La molécule de caséine électriquement chargée, dépend du pH de la solution :

pH	0 - 2,5	2,5 - 4,6	4,6 - 14
charge	Positive	Neutre	Négative

Dans le lait 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. Le lait est donc une émulsion stable.

La couche externe de la partie lipophile de la caséine étant négative, il se produit une répulsion électrostatique entre les micelles, ce qui empêche la précipitation des matières grasses.

En faisant varier le pH, on peut diminuer cette répulsion et ainsi provoquer la précipitation sous forme d'un coagulum de matière grasse et de caséine : le caillé.

Déarrassé des matières grasses, le caillé contient essentiellement de la caséine.

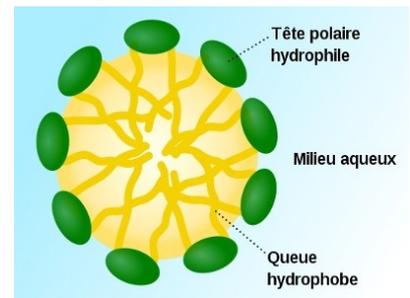


Image 1 Micelles

Composition de 100 g de lait

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

Tableau 1 Composition de 100 g de lait

La caséine constitue 80% des protéines présentes dans le lait.

La masse volumique du lait est de $\rho = 1,034 \text{ kg.L}^{-1}$

Le caillé

Le caillé, fabriqué avec du lait frais, est agréable au goût. Il peut être mangé tel quel ou égoutté. Le lait coagule (caille) à cause de la coagulation de la caséine, protéine la plus importante en quantité (30 g par litre). La caillage peut-être déclenché par acidification ou par des ferments contenus dans le suc gastrique des animaux appelé présure.

Le lactosérum (eaux, minéraux, vitamines hydrosolubles) reste prisonnier dans les mailles du coagulum de caséine. C'est le cas des yaourts. Si on exsude le lactosérum du caillot, on obtient un coagulum ferme et élastique qui est à la base de la fabrication des fromages fermentés.

On peut acidifier artificiellement le lait avec du vinaigre ou du citron.

On peut aussi laisser agir les bacilles lactiques, microbes qui vont oxyder le lactose en acide lactique. C'est ce qui se produit lorsqu'onensemence le lait avec un yaourt. Cette méthode est préférable car les bacilles empêche la prolifération de colibacilles indésirables.

1.3 Préparation de la colle

La préparation de la colle à partir du lait s'effectue en deux étapes :

- L'extraction de la caséine du lait
- La préparation de la colle

Extraction de la caséine

- Mesurer le pH du lait.
- Chauffer 100 mL de lait à 40-50°C
- Introduire le jus d'un demi-citron jusqu'à ce que le lait caille.
- Mesurer à nouveau le pH
- Filtrer et sécher le caillé
- Ajouter 10 mL environ d'acétone dans le caillé.
- Filtrer à nouveau et sécher.
- Peser la caséine obtenue.

Préparation de la colle

Dans un bécher ajouter :

- 3 g de caséine
- 0,8 g d'hydroxyde de sodium
- 0,4 g de carbonate de calcium

Ajouter très lentement une très petite quantité d'eau avec une pipette de façon à obtenir une pâte homogène

Réaliser un collage de différents matériaux (plastique, bois, carton)

1.4 Données

Données physico-chimiques

Nom	Données
Acide éthanóique	Soluble dans l'eau, l'éthanol et 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.

Hydroxyde de calcium	Carbonate de calcium
Autre nom : chaux éteinte Formule : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Additif alimentaire : E526	Autre nom : calcaire Formule : CaCO_3

1.5 Fonctionnement des colles

Colles et adhésifs

Une colle, ou un adhésif, est une substance liquide ou gélatineuse servant à lier des matériaux entre eux. Cette substance, généralement un **polymère**, peut être d'origine naturelle (latex, os, ...) ou synthétique (vinylique, époxy, cyanoacrylate).

Les colles sont réparties en deux catégories : celles à prise physique et celles à prise chimique :

Les colles à prise physique

Elles sont constituées d'un polymère dissous ou en suspension dans un solvant susceptible de s'évaporer ou d'un polymère sous-fondu (colle thermofusible) qui va durcir après application. Aucune réaction chimique ne se produit alors.

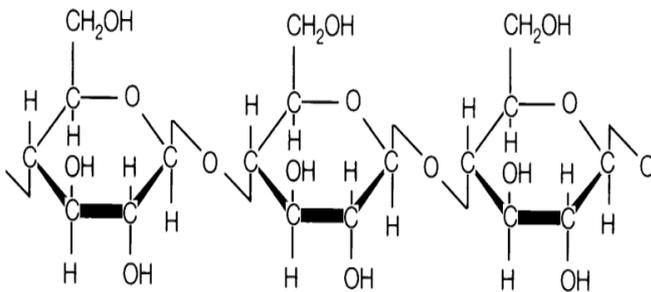
Les colles à prise chimique

Ce sont des colles dans lesquelles le polymère se forme ou se termine au moment de l'utilisation. Un catalyseur, le dioxygène, l'eau de l'atmosphère ou un rayonnement UV provoquent la réaction.

L'adhésion des colles aux matériaux peut faire intervenir des liaisons covalentes, des liaisons ioniques, des liaisons hydrogène et des interactions de Van Der Waals.

Collages de matériaux cellulotiques

La **cellulose**, polymère naturel, est le constituant essentiel du bois, du papier, du carton et de très nombreux textiles. Ces matériaux sont souvent assemblés par collage à l'aide de colles phénoliques ou de colles isocyanates.



Cellulose

La cellulose est un glucide constitué d'une chaîne linéaire de molécules de D-Glucose (entre 200 et 14 000) et 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.

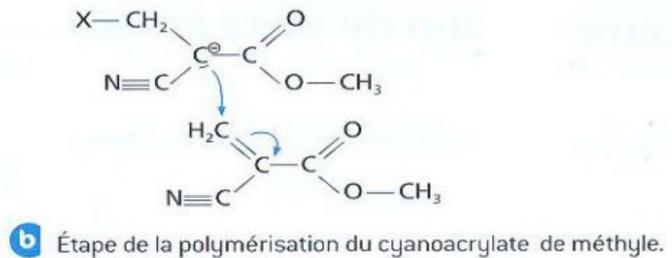
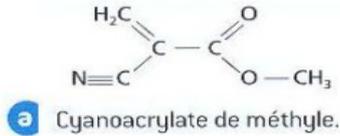
Exemples d'adhésifs

Adhésif phénolique	Adhésif isocyanate

La colle cyanoacrylate

La colle cyanoacrylate est constituée d'une espèce chimique appelée cyanoacrylate de méthyle qui peut réagir sur elle-même pour former un polymère.

Doc 4 – La colle au cyanoacrylate



Colle cyanoacrylate

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).

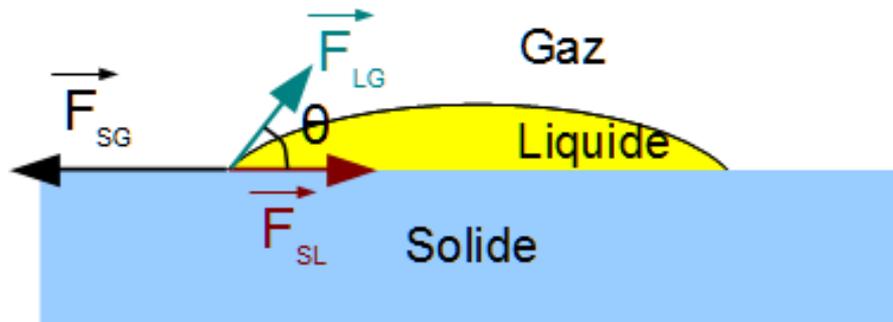
La goutte prend une forme qui minimise l'énergie du système {solide-liquide-vapeur}. Comme le montre la figure ci-contre, l'angle de contact θ dépend des forces de contact qui agissent à l'interface :

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

Les lois de la mécanique impose que la somme des projections des 3 forces le long de la surface de contact est nulle.

On peut donc écrire : $F_{SG} = F_{SL} + F_{LG} \times \cos(\theta)$

Les intensités des forces dépendent des matériaux en contact.



Forces sur une goutte de colle

1.6 Interprétation

Extraire et utiliser l'information

1. Expliquer le phénomène qui permet la formation du caillé.
2. Quelle est la composition du caillé ?
3. Justifier l'ajout de l'acétone lors de l'extraction de la caséine ?
4. Quelle opération doit-on effectuer sur la caillé lors de la préparation des fromages ?
5. Quel phénomène physique permet au lait d'être une émulsion ?
6. Expliquer la formation naturelle du caillé du lait frais.

7. En supposant que deux substances parfaitement en contact établissent des liaisons chimiques entre leurs atomes de surface, proposer un modèle qui réponde à la question « Comment la colle agit-elle ? ».

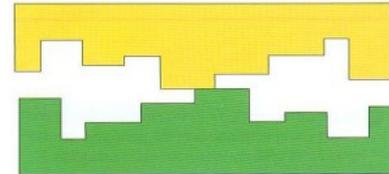
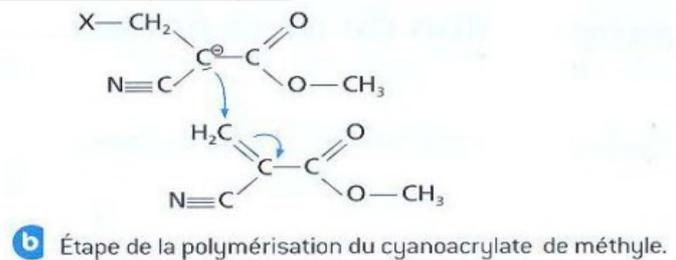
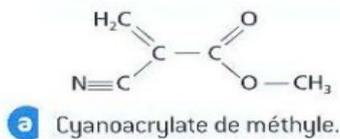


Image 2 Surface en contact

Répondre à la question en utilisant la figure ci-contre, représentant deux surfaces rugueuses qu'il faut assembler (représentation exagérément grossie).

8. Identifier deux groupes caractéristiques sur le monomère cyanoacrylate de méthyle
9. Donner la formule du produit obtenu à l'issue de l'étape de polymérisation du document 4. Indiquer en l'entourant quel carbone est asymétrique (carbone possédant 4 substituants différents).

Doc 4 – La colle au cyanoacrylate



Colle cyanoacrylate

Calcul

1. Pour obtenir un bon collage, θ doit-il plutôt valoir 15° ou plutôt 85° ?
2. Qu'est-ce qu'un mouillage parfait ? Que vaut alors θ ?
3. L'adhésion d'une résine époxy ($F_{LG} = 44,0 \text{ mJ.m}^{-2}$) est-elle plus satisfaisante sur une surface en polyéthylène ($F_{SG} = 31,0 \text{ mJ.m}^{-2}$; $F_{SL} = 41,0 \text{ mJ.m}^{-2}$) ou sur une surface en aluminium ($F_{SG} = 500 \text{ mJ.m}^{-2}$; $F_{SL} = 456 \text{ mJ.m}^{-2}$) ?
4. Calculer la masse théorique de caséine que l'on aurait du extraire lors du TP.
5. Comparer avec la masse de caséine obtenue.

1.7 Correction

Extraction et exploitation des informations

Expliquer le phénomène qui permet la formation du caillé.

La modification du pH supprime la répulsion électrostatique des parties hydrophiles de la caséine.

De ce fait la solubilité des matières grasses dans l'eau diminue.

Quelle est la composition du caillé ?

Le caillé contient de la caséine et des matières grasses.

Justifier l'ajout de l'acétone lors de l'extraction de la caséine ?

Pour faire de la colle, il faut débarrasser le caillé de ses matières grasses.

L'acétone dissout les MG mais pas la caséine.

Quelle opération doit-on effectuer sur la caillé lors de la préparation des fromages ?

Il faut "exsuder" le lactosérum (eau, vitamines) pour ne conserver que la "coagulum" de caséine.

Quel phénomène physique permet au lait d'être une émulsion ?

C'est la répulsion électrostatique des parties hydrophiles de la caséine.

Expliquer la formation naturelle du caillé du lait frais.

Les bacilles lactiques oxydent le lactose en acide lactique.

Celui-ci acidifie le lait provoquant la caillage du lait.

Calculs

Masse de caséine

D'après les données du tableau fourni 100 g de lait contient 3,2 g de protéines.

Or la caséine représente 80% des protéines soit une masse $m = \frac{80}{100} \times 3,2 = 2,56 \text{ g}$

100 mL de lait ont une masse $m_{\text{lait}} = 0,100 \times 1,034 = 0,1034 \text{ kg} = 103,4 \text{ g}$

La masse de caséine théorique est donc $m = \frac{103,4}{100} \times 2,56 = 2,65 \text{ g}$

Comparaison

Si X est la masse de caséine mesurée. La comparaison s'effectue selon la formule :

$$\frac{|X - 2,65|}{2,65} \times 100$$

Les causes de l'écart sont :

- une extraction incomplète
- la présence d'eau dans la caséine