

L'Homme a su coller avant de savoir écrire et compter. Le collage est en effet l'une des premières techniques d'assemblage d'une structure que l'Homme ait utilisé, technique qui n'est devenue science qu'au début du 20^e siècle avec la fabrication des premières colles synthétiques.

Partie expérimentale :

Réactifs et solutions :

lait demi-écrémé

farine

vinaigre (solution aqueuse d'acide éthanoïque) ou jus de citron (solution aqueuse d'acide citrique)

Matériel :

four à micro-ondes (ou chauffage à la casserole)

verre, bol

cuillère à soupe, cuillère à café.

filtre (sopalin, filtre à café, étamine, chinois, etc.)

Matériaux pour tester la colle :

bois, papier, carton, papier aluminium, sac plastique

Protocole de préparation de la colle à la caséine :

Tiédifier au four à micro-ondes un demi-verre de lait. Il ne doit surtout pas bouillir.

Ajouter 3 cuillères à soupe de vinaigre.

Ne pas mélanger.

Le lait doit alors coaguler : il apparaît des grumeaux qui constituent le caillé.

Filtrer pour recueillir ce caillé.

Transvaser le caillé dans un bol et afin d'obtenir une colle de texture pâteuse, ajouter un petit peu de farine.

Si c'est trop pâteux, ajouter un peu d'eau.

Travail n°1 :

1. Mettre en œuvre le protocole de préparation de la colle à la caséine.
2. Proposer et réaliser une série d'expériences afin de répondre à la problématique suivante : « La colle à la caséine est-elle efficace avec tous les matériaux ? ». Les conclusions ne pourront être apportées qu'après séchage (environ une nuit).

Analyse de documents :

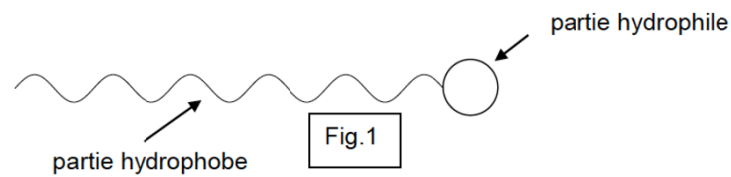
Document n°1 Le lait

Le lait est un mélange complexe et instable d'eau (87%) et de nutriments (l'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.

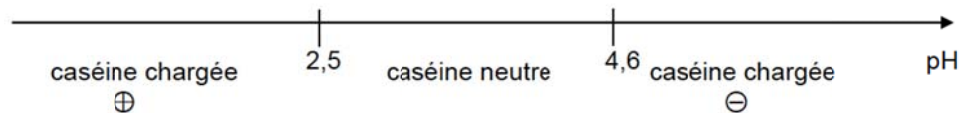
Le pH du lait bien conservé est égal à 6,5.

Document n°2 Les caséines

Ce sont des macromolécules composées d'une longue chaîne carbonée et azotée dite hydrophobe, car peu soluble dans l'eau et possédant une affinité pour les graisses, et d'un bout de chaîne dite hydrophile, car soluble dans l'eau. On dit que la caséine est amphiphile ou encore que c'est un tensioactif (Fig.1).



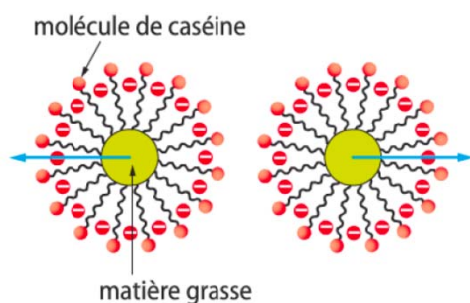
La charge électrique de la caséine varie avec le pH (Fig.2). Ainsi pour un pH supérieur à 4,6, la caséine est globalement chargée négativement.



Dans le lait bien conservé, 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 ainsi des micelles, constituées de gouttelettes de matière grasse entourées de molécules de caséine. Le lait est une émulsion.

La couche externe des micelles étant négative, ces dernières se repoussent entre elles (Fig.3), 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 appelé **le caillé**.

En chauffant le lait modérément (40°C), l'agitation thermique favorise les chocs entre micelles et leur précipitation.



Le caillé est l'ingrédient principal d'une colle : la colle à la caséine utilisée dans la fabrication des bouchons de liège, des contre-plaqués, des charpentes lamellées-collées, etc.

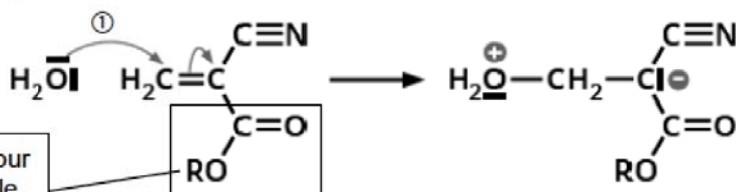
Fig.3 Répulsion électrostatique entre des micelles de caséine

Document 3 : La colle au cyanoacrylate

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

HOW SUPERGLUE WORKS

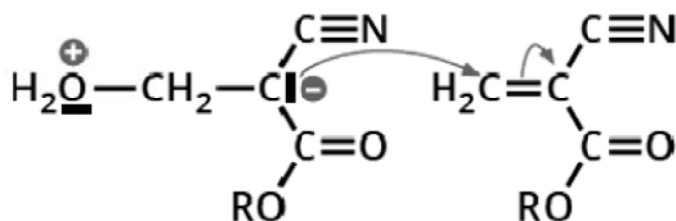
Étape 1 :



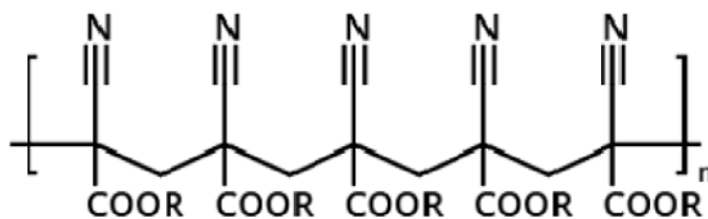
Avec $R = \text{CH}_2\text{-CH}_3$ pour le cyanoacrylate d'éthyle

Cyanoacrylates 'cure' in the presence of water. Only a small amount of water is required to kick off the reaction – even the water vapour in the air is enough.

Étape 2 :



The reaction produces an anion which can add to more of the original cyanoacrylate, a process that repeats to form the adhesive polymer chains.

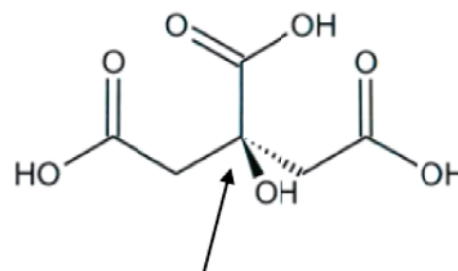
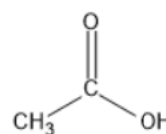


EXAMPLE SECTION OF THE CYANOACRYLATE POLYMER STRUCTURE

Extrait de The chemistry of superglue
© Compound interest www.compoundchem.com

Travail n°2 :

- On donne la formule semi-développée de l'acide éthanoïque :
Justifier le nom de cette molécule
- L'ajout d'acide permet d'abaisser le pH du milieu réactionnel entre 2,5 et 4,6. Expliquer l'intérêt de cette étape.
- Quel est l'intérêt du chauffage ?
- On donne la formule topologique de l'acide citrique présent dans le jus de citron.
 - Rappeler ce qu'est un acide selon Brönsted, puis expliquer pourquoi l'acide citrique est qualifié de « triacide ».
 - Comment s'appelle la représentation géométrique de l'atome de carbone central ?
 - La molécule d'acide citrique possède-t-elle un atome de carbone asymétrique ? Justifier.



Questions relatives au document 3 :

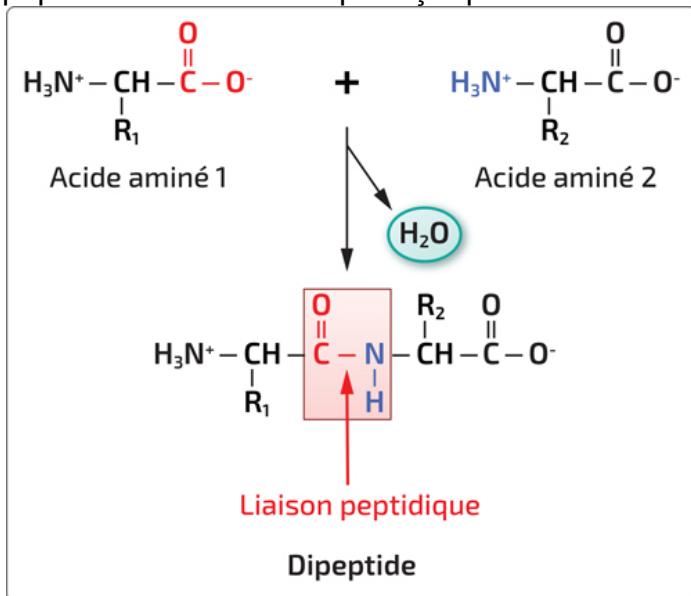
5. Nommer le groupe caractéristique encadré sur le cyanoacrylate d'éthyle.
6. Quelle espèce chimique déclenche la réaction de polymérisation ? Pourquoi faut-il bien refermer le tube de colle après usage ?
7. Que représentent les flèches courbes sur le document 3 ?
8. Identifier le site donneur et le site accepteur pour la flèche ① de l'étape 1.
9. Expliquer le rôle de l'eau pour déclencher la polymérisation du cyanoacrylate d'éthyle.

Correction

1. La chaîne carbonée principale de la molécule comporte 2 carbones, d'où le squelette éthane. La molécule comporte un groupe carboxyle et fait donc partie de la famille des acides carboxyliques, d'où la mention « acide » et le suffixe « oïque ».
2. Le fait de rendre neutre la caséine va stopper la répulsion entre les micelles qui vont s'agglutiner en rapprochant les molécules de caséine. Ici il s'agit de diminuer le caractère hydrophile de la molécule pour permettre le rapprochement avec d'autres molécules de caséine. En l'occurrence on obtient une pâte blanche assez compacte qui est difficile à dissoudre.

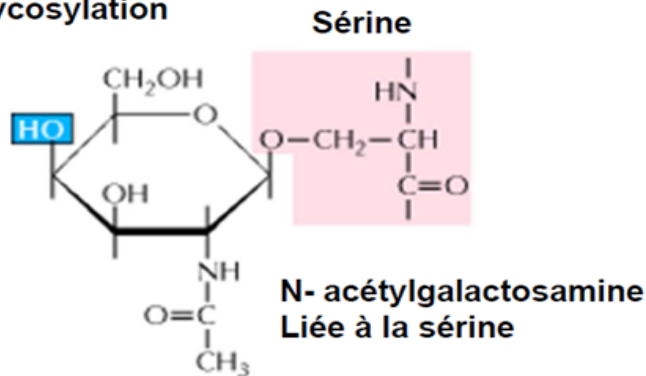
Rque :

Le fait de rendre neutre la caséine (molécule très complexe formée d'environ 200 acides aminés) va stopper la répulsion entre les micelles qui vont s'agglutiner en rapprochant les molécules de caséine. Celles-ci vont alors pouvoir créer des liaisons peptidiques par déshydratation (ces liaisons sont de plus favorisées par l'ajout de glucides dont l'amidon de la farine). C'est l'action de la colle. Cette colle agit d'ailleurs mieux avec les structures à bases d'oses comme la cellulose du papier et du bois : c'est pour ça que cette colle est si efficace dans ces cas-là !



Polymerisation : association de molécules de caseines entre elles et avec les oses (sucres) des molécules constituant le papiers, bois, carton : cellulose)

O-Glycosylation



liaison par déshydratation

3. Tout est dit dans le texte : « En chauffant le lait modérément (40°C), l'agitation thermique favorise les chocs entre micelles et leur précipitation. »
4. Acide citrique
 - a) Un acide selon Brönsted est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs protons H^+ . C'est particulièrement le cas des acides carboxyliques dont l'hydrogène du groupe carboxyle est très labile (il s'échappe facilement).
Or l'acide citrique comporte 3 groupes carboxyles et va pouvoir céder 3 protons H^+ , d'où le nom de triacide.
 - b) L'atome central est dessiné en représentation de Cram.
 - c) L'acide citrique ne comporte aucun carbone asymétrique car aucun des carbones qui la constituent ne comporte 4 substituants différents.
5. Le groupe caractéristique encadré sur le cyanoacrylate d'éthyle est le groupe « ester ».
6. Dans l'étape 1 du mécanisme de polymérisation des cyanoacrylates on repère facilement que c'est la molécule d'eau qui initie la réaction.
Il faut donc bien refermer le tube de colle pour éviter que l'humidité de l'air déclenche la réaction dans le tube de colle et fasse polymériser toute la colle.
7. Les flèches courbes représentent le mouvement d'un doublet d'électrons d'un site donneur vers un site accepteur, soit en créant une nouvelle liaison, soit en devenant un doublet non liant.
8. Pour la flèche ① de l'étape 1, le site donneur est un des doublets non liants de l'oxygène de la molécule d'eau et le site accepteur, le carbone du groupe méthylène du cyanoacrylate, le carbone étant fortement électrophile (δ^+) à cause des forts effets électroattracteurs des groupes cyano et ester du reste de la molécule).
9. La molécule d'eau provoque le déplacement du doublet de la double liaison du groupe méthylène de la molécule de cyanoacrylate vers le carbone, en provoquant l'apparition d'un doublet non liant. Ce carbone devient alors un très bon site électrodonneur qui va donc « attaquer » le site électroattracteur d'une autre molécule de cyanoacrylate. La polymérisation est alors initiée.