

# Caséine

La caséine est extraite à partir du lait. Ce dernier possède un pH compris entre 6,5 et 7. Ainsi, en faisant varier le pH de façon brutale, il est possible de faire précipiter la caséine contenue dans le lait. Cette dernière a montré des propriétés adhésives très importantes.

La caséine est une macromolécule qui se compose d'une longue chaîne azotée et carbonée dite lipophile et d'un bout de chaîne dite hydrophile. Elle est reconnue depuis longtemps comme une colle naturelle d'origine animale. En effet, bien que très ancienne, les colles à base de caséines prennent leur essor à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle grâce à leur utilisation dans le domaine de l'aéronautique. Actuellement, on la retrouve surtout pour le collage de pièces en bois à usage intérieur et pour l'étiquetage de contenant car il possède une grande résistance à l'eau à température ambiante.

Ce type de colle met en jeu deux théories de l'adhésion qui sont la théorie thermomécanique et celle de l'adhésion mécanique. De plus, à la lumière de ces applications, l'adhérence de ces colles pourra être étudiée par des essais de pelage à 90°C dans les conditions expérimentales dictées dans la norme ISO correspondante.

## 1. Histoire de l'adhésif, famille

La caséine est une macromolécule qui se compose d'une longue chaîne azotée et carbonée dite lipophile et d'un bout de chaîne dite hydrophile. On dit que la caséine est amphiphile (cf fig.1). Elle est reconnue depuis longtemps comme une colle naturelle d'origine animale.

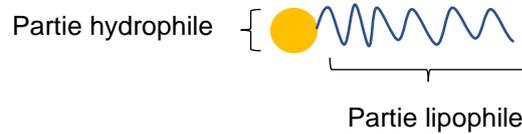


Fig1 : Schéma d'une macromolécule de caséine

En effet, bien qu'utilisée depuis l'Antiquité, la caséine connaît un essor à partir de la fin du 19<sup>ème</sup> siècle. En 1897, l'Allemand Adolph Stitteler extrait pour la première fois de la caséine qui sera utilisée dans le domaine de l'aéronautique pour le collage du bois. Cette technique sera exploitée durant la Première Guerre mondiale par les allemands pour le collage de toutes les pièces en bois des avions et des dirigeables. Toutefois, elle sera remplacée par des colles synthétiques dans les années 1925-1930. [4]

Elle possède de nombreuses propriétés. Cette protéine du lait solubilisée en milieu alcalin donne des colles possédant :

- Une haute viscosité (de 30 000 à 60 000 mPa·s).
- Un tack très élevé.

Une résistante à l'eau et à la chaleur. Cependant, dans certains cas, l'eau qui entre en contact avec l'adhésif peut transmettre des micro-organismes qui vont dégrader la colle.

- Une prise lente.
- Une adhérence sur de nombreux supports dont le papier, le verre, l'acier galvanisé et le bois.

Les propriétés de la caséine peuvent varier en fonction de l'origine du lait dont elle a été extraite.

## 2. Chimie, éventuellement rhéologie de l'adhésif

Le lait est un mélange d'eau et de nutriments dont les protéines. Parmi ces protéines, il y a la caséine. Dans le lait, les molécules de caséine entourent les matières grasses (cf fig.2).

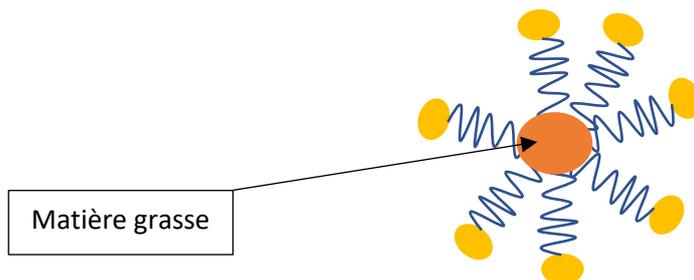


Fig.2 : Schéma d'un micelle de caséine

Ainsi, le lait est donc une émulsion stable. Cependant en faisant varier le pH, on peut provoquer la précipitation d'un coagulum de matière grasse et de caséine : le caillé. En effet, 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. Ensuite, les matières grasses sont dissoutes par ajout d'acétone afin d'obtenir de la caséine dite dégraissée. Enfin, cette dernière réagit avec un agent alcalin (borax, ammoniac, carbonate d'ammonium ou encore chaux naturelle). Ceci permet de transformer la caséine en caséinate.

Le choix du contre-ion utilisé est aussi très important. Par exemple, en présence d'un ion divalent, comme le calcium, il est possible de former des sels de caséinates. Le collage devient donc irréversible par réticulation entre les groupements carboxyliques et les groupements ester de phosphates contenus dans les caséines. La colle obtenue est une colle bi-composante car elle est naturelle et résistante à l'eau. [3]

Le comportement rhéologique de la colle à base de caséine est le suivant. Lorsque la température augmente, la viscosité diminue. Le fluide est rhéofluidifiant.

### 3. Théorie(s) de l'adhésion mise(s) en jeux (suivant les substrats parfois)

Il existe plusieurs classes d'adhésifs. Dans le cas la caséine est un adhésif à mise en œuvre physique (AMOP) liquide car il s'agit d'une colle solubilisée dans de l'eau.

De plus, les colles à base de caséine suivent deux modèles :

- La théorie de l'adhésion thermodynamique. L'adhésion est attribuée aux forces de type Van der Waals (intermoléculaires) existant à l'interface grâce aux groupements carbonatés. Ces liaisons sont faibles et non dirigées. Elles ne sont effectives qu'à une très faible distance (distances intermoléculaires). Ainsi, il est important de créer un bon contact entre les deux surfaces (le polymère doit parfaitement mouiller le substrat).
- La théorie de l'adhésion mécanique. L'adhésion est attribuée à un ancrage physique du polymère dans les aspérités présentes à la surface du substrat. Ainsi, il y a un accrochage mécanique entre les deux surfaces qui se crée. De ce fait, il doit exister un contact intime entre les deux matériaux et le revêtement doit bien mouiller la surface du substrat.

### 4. Applications/utilité de l'adhésif, avantages et inconvénients (« grand public »)

La colle de caséine adhère sur de nombreux supports : papier, verre, acier galvanisé, bois, etc. Bien qu'utilisée dans de nombreux domaines, cette colle est très présente dans le domaine de l'emballage et de l'étiquetage. En effet, elle est utilisée pour coller les étiquettes de bouteilles et pots des verres, des films plastiques lors d'étiquetage. De plus, en faisant un mélange avec du latex, il est possible de faire des collages légers de feuilles d'aluminium minces sur papier. Sa grande résistance à l'eau à température ambiante est l'une des raisons de son utilisation dans ces domaines. De plus, elle est facile à éliminer lors du retour des bouteilles. En effet, il suffit d'utiliser de l'eau chaude en milieu alcalin.

Dans le cas des verres, il faut que le matériau à coller soit absorbant car le verre est imperméable et la colle est liquide.

Bien que leurs temps de séchage et de prise soient longs, leur tack est suffisant pour plaquer parfaitement les étiquettes, y compris celles des bouteilles de bière qui sont un complexe aluminium/papier. Les colles caséine d'étiquetage sont souvent pompées à chaud, à une température de 25 à 30 °C pour régulariser leur viscosité. Leur résistance à l'humidité est suffisante pour résister à l'eau froide du seau à glace ou à la condensation qui se dépose sur les bouteilles sortant du réfrigérateur, mais elle n'est cependant pas trop forte pour ne pas gêner le lavage et l'élimination des étiquettes des bouteilles consignées. [1]

### 5. Force mise en jeu (mesure de l'adhérence), comparaison avec une éventuelle fiche technique, norme associée à la mesure

Pour caractériser la mesure de l'adhérence d'une colle à base de caséine, on peut réaliser un essai de pelage. Cet essai peut se réaliser avec plusieurs angle de pelage en fonction de l'application pour laquelle la colle sera utilisée. Or, la principale application traitée ci-dessus est l'étiquetage. Ainsi, il est préférable d'utiliser un test de pelage à  $90^{\circ}$  pour caractériser l'adhérence de ce type de colle. Pour cela, il est important d'utiliser la norme ISO 8510-1 qui traite des conditions expérimentales pour effectuer un essai de pelage à  $90^{\circ}$  pour la détermination de la résistance au pelage.

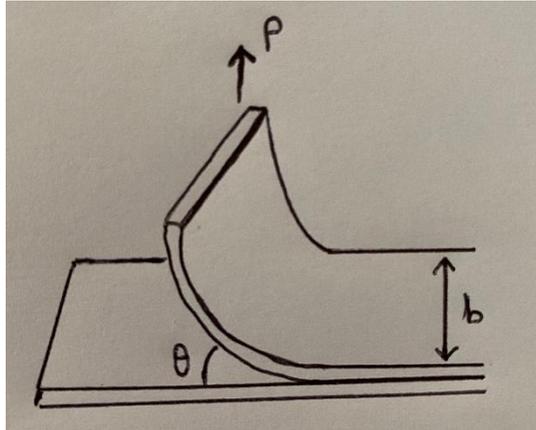


Fig.3 : Schéma d'un test de pelage sous un angle de  $90^{\circ}$

La force de pelage est la force moyenne nécessaire pour séparer deux matériaux collés l'un avec l'autre. Ce test permet d'obtenir une force  $P$ . Cette force est ensuite divisée par le largeur  $b$  du ruban. Ceci permet d'avoir la force de pelage (cf fig.3).

## Bibliographie

- « Technique de l'ingénieur »

[1] COGNARD Philippe, Colles et adhésifs pour emballages - Généralités, 10/04/2004. (Consulté le 09/22/2020)

[2] COGNARD Philippe, Colles et adhésifs pour emballages - Applications, 10/10/2004. (Consulté le 09/11/2021)

- Thèse

[3] RIGAL, M., 2015. Fractionnement de biomasses herbacées endémiques ou cultivées dans une zone d'estuaire pour la production d'agrofibrés : éco-conception de matériaux pour la construction. Doctorant. Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse).

- Site Web

[4] TP matériaux [en ligne], consulté le 23/11/202. Disponible sur : <http://www.ac-grenoble.fr/loubet.valence/userfiles/file/Disciplines/Sciences/SPC/TS/Materiaux/colles.pdf>

- Norme

Norme ISO 8510-1