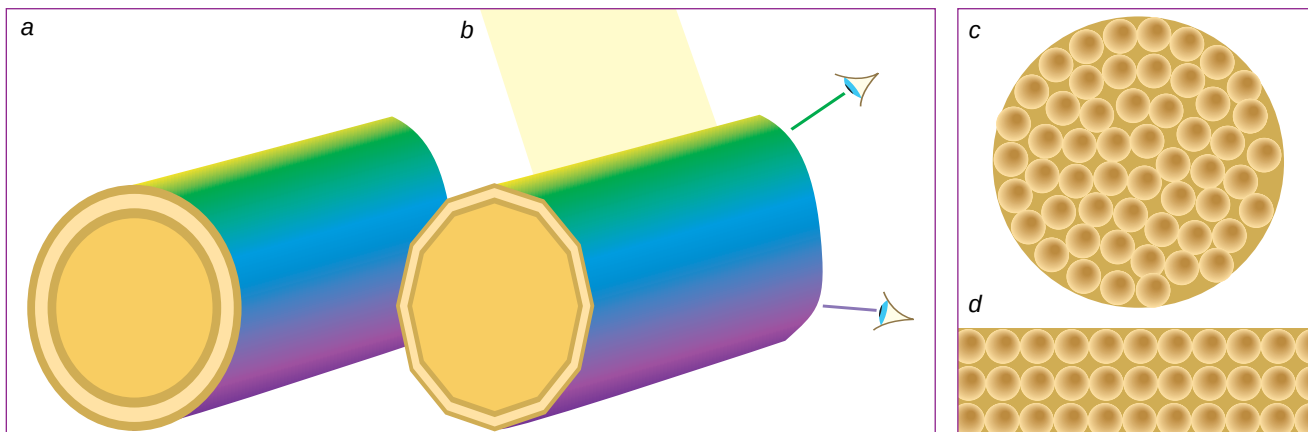




3. LA MODÉLISATION des brins et des fils d'un tissu permet aux physiciens de prévoir quel traitement rend des fibres iridescentes. Dans le modèle le plus simple, le brin cylindrique est assimilé à une couche plane recouverte d'un empilement de couches minces planes et parallèles, qui constituent une structure interférentielle. On montre que l'on obtient un effet d'iridescence notable avec deux à trois couches d'indices de réfraction différents (a). On améliore ensuite le modèle en simulant le brin par un cylindre dont la section est un polygone de 72 côtés

recouverts des couches minces interférentielles. Le calcul montre que l'iridescence persiste : la couleur change en fonction de l'angle d'observation (b). Les fils tissés sont composés d'environ 64 brins analogues au précédent (c) ; la modélisation est alors reprise à l'échelle du fil pour s'assurer que la superposition des effets de plusieurs brins ne brouille pas l'iridescence. Une simplification consiste à assimiler chaque couche de brins à une lame à faces parallèles séparée de la suivante par une mince couche d'air (d). Les couleurs iridescentes persistent.

teinte). Étant donné les contraintes théoriques et les contraintes industrielles, on montre qu'une seule couche mince ne suffit pas à réaliser un effet d'iridescence notable, mais que l'empilement de deux ou trois couches, faisant alterner des indices faibles et élevés, donne l'effet recherché.

La modélisation des tissus iridescents

Ensuite, nous avons fait un calcul plus réaliste sur un brin cylindrique. Pour simplifier le calcul, la section du cylindre est assimilée à une section polygonale régulière de 72 côtés. Le calcul d'interférences des couches multiples est fait sur chacune de ces faces. Les faisceaux lumineux réfléchis par toutes les faces du brin sont ensuite sommés dans toutes les directions de réflexion (on suppose que l'éclairage du tissu est diffus et isotrope, c'est-à-dire qu'il est uniformément réparti en intensité dans toutes les directions de l'espace).

Ce calcul montre que l'effet d'iridescence persiste, même si la gamme spectrale se réduit un peu du côté des grandes longueurs d'onde et qu'elle s'étend plutôt du vert-bleu au violet. De surcroît, la pureté des teintes diminue aux incidences moyennes. En revanche, la luminosité du phénomène n'est quasiment pas modifiée par ce calcul plus conforme à la réalité.

Encore convient-il ensuite d'évaluer l'évolution du phénomène quand on passe de l'échelle du brin à celle du

fil, ce qui correspond – pour poursuivre notre analogie avec les papillons – au passage des stries aux écailles. À nouveau, on introduit des simplifications : on assimile le fil à un empilement régulier de huit couches de huit brins alignés. Ensuite, on assimile chaque couche de brins à une lame à faces parallèles, séparée de la suivante par une mince couche d'air, et l'on calcule l'intensité de tous les faisceaux lumineux réfléchis dans cet ensemble de huit couches. Cette simplification drastique sert à prévoir qualitativement le sens de l'évolution de la pureté et de la luminosité des couleurs, sachant que la gamme spectrale de l'iridescence est fixée par les propriétés du revêtement appliqué sur chaque brin. Dans cette configuration, la luminosité quadruple, mais la pureté est dégradée.

Se parera-t-on, un jour, de tissus qui ressembleraient aux ailes des papillons les plus chatoyants ? Le calcul prévoit que l'on obtiendrait un large domaine spectral d'iridescence, avec des teintes un peu « délavées », mais très lumineuses (l'intensité de la lumière réémise serait comprise entre 20 et 70 pour cent de celle de la lumière incidente). C'est bien ce que l'on observe sur les papillons quand on effectue des mesures optiques à l'échelle de l'aile, assemblage d'écailles. La dégradation de la pureté de la couleur quand on passe d'un brin cylindrique à une fibre, puis au tissu, serait comparable à celle que l'on obtient sur l'aile de papillon quand on passe de la strie à l'écaille, puis à l'aile.

La réalisation de fibres textiles iridescentes passe donc par le dépôt de deux ou trois couches minces interférentielles de matériaux adaptés sur les brins composant les fils. La souplesse de la technique interférentielle fournit diverses gammes de couleurs du vert au violet ou de l'orange au vert. L'obtention, par la technique interférentielle, d'une gamme d'iridescence dans le rouge semble plus difficile, et les papillons eux-mêmes ne présentent pas d'effets d'iridescence dans le rouge. Doit-on chercher à faire mieux que la nature ? Ce n'est peut-être pas nécessaire, puisque la sensibilité de l'œil humain dans le domaine spectral du rouge est inférieure à sa sensibilité aux couleurs du reste du spectre.

Serge BERTHIER est professeur de physique à l'Université Paris 7-Denis Diderot. Il mène ses recherches avec Jacques LAFAIT, directeur de recherches au CNRS, dans le Laboratoire d'optique des solides de l'Université Paris 6-Pierre et Marie Curie.

M. MAY et A.-M. CAZABAT, *Optique*, éditions Dunod, 1996.

R. SEVE, *Physique de la couleur*, éditions Masson, 1996.

P. CALLET, *Couleur-lumière, Couleur-matière*, éditions Diderot Multimedia, 1998.

S. BERTHIER, *La couleur des papillons*, éditions Springer France, 1999.

Halte aux taches

KENNETH WONG • DANIEL JOUBERT

Les détachants modernes foisonnent d'astuces physico-chimiques conçues pour ôter les tâches des tissus. Ces additifs antisalissures sont aujourd'hui dans la plupart des lessives modernes.

Dans un sketch célèbre, l'humoriste Coluche conspuait les slogans publicitaires qui stipulaient que leur lessive lave «plus blanc que blanc». Peut-on laver de mieux en mieux? Bien évidemment oui. La lessive est devenu un produit de consommation courante, et les additifs, c'est-à-dire les matières actives qui aident à enlever les salissures, sont loin d'être des produits banals. Au contraire, ces produits résultent de recherches de haute technicité. Leur présence dans les lessives des grandes marques les expose à l'appréciation d'un public sévère et à la concurrence féroce entre fabricants.

Les habitudes culturelles, aussi bien que les conditions physico-chimiques du lavage, imposent des contraintes draconiennes sur la performance, sur l'efficacité et sur le coût de ces molécules. L'évolution darwinienne des détachants se place dans un contexte technico-publicitaire dont les enjeux sont colossaux, les critères sévères et le progrès permanent.

Les lessives contiennent aujourd'hui quantité de composants, des agents de nettoyage aux rôles spécifiques. De l'agent blanchissant à l'agent antiredéposition, la liste est longue, mais dans tous les cas le rôle primordial est tenu par les molécules tensioactives. Formées d'une extrémité qui «aime» l'eau (tête hydrophile), tandis que l'autre (chaîne hydrophobe) ne l'«aime» pas, ces molécules se placent préférentiellement à l'interface entre l'eau et l'huile, ce qui permet d'isoler les salissures de graisse, puis de les éliminer. C'est le mécanisme fondamental du lavage.

Lorsque la lessive de base est élaborée, le chimiste y introduit des addi-

tifs antisalissures, en quantité relativement faible (un ou deux pour cent), mais dont le rôle est prépondérant. Ces additifs ne dissolvent pas les taches, mais confèrent aux textiles une meilleure résistance au tachage. C'est en analysant les mécanismes physico-chimiques qui interviennent pour protéger les tissus que les chimistes élaborent ces traitements.

Du savon à la lessive

Le premier produit de nettoyage a été découvert par hasard. Sur les flancs du mont Sapo, près des rives du Tibre, les graisses des animaux sacrificiels fondaient dans les cendres du feu et coulaient avec les pluies dans les terres argileuses qui longeaient le fleuve. Les lavandières remarquèrent que le lavage du linge à l'aide de ce mélange de graisses, de cendres et d'argile était facilité. Sapo a donné *soap*, qui, en anglais, signifie «savon».

Dans un pot d'argile babylonien datant de 2 800 ans avant notre ère, on a retrouvé un matériau semblable au savon, avec des indications pour le préparer par chauffage de graisse et de cendre. La présence de savon est également attestée sur un papyrus égyptien de 1 500 avant notre ère. La préparation du savon y est décrite ainsi que son utilisation pour le traitement des maladies de la peau et pour le lavage. Au II^e siècle, le médecin grec Galien reprend les mêmes prescriptions.

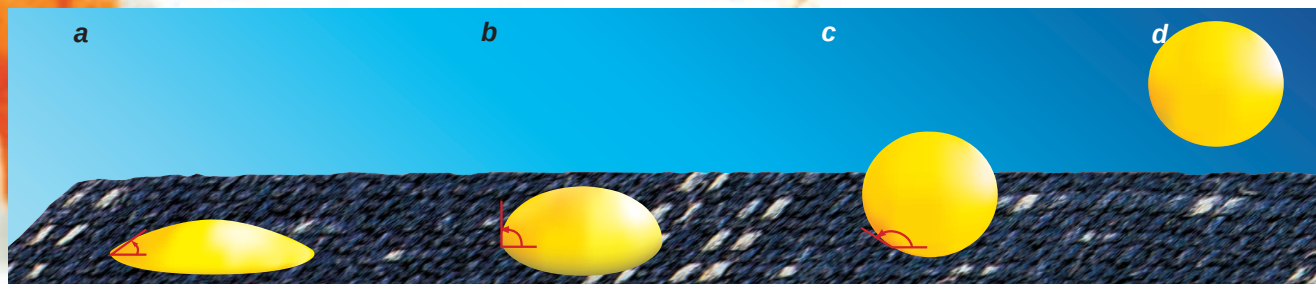
Si le procédé de fabrication et les matières premières sont aujourd'hui plus efficaces, la recette de base est inchangée depuis l'Antiquité. Le savon

est toujours fabriqué à partir de graisses animales ou d'huiles végétales. Les chaînes d'acide gras de ces corps ne sont pas solubles dans l'eau, mais, par réaction avec une base, comme la soude (NaOH) ou la potasse (KOH), elles se transforment en des molécules tensioactives qui comportent une queue hydrophobe et une tête hydrophile.

Produit de luxe, le savon est très tôt le fruit de rivalités entre fournisseurs. Dès le VII^e siècle, les recettes de la fabrication du savon sont aux mains de guildes qui conservent jalousement leur secret. Parallèlement, d'autres applications que le lavage corporel apparaissent : savon pour le linge, shampoing, savon à barbe, etc.

Un progrès technique de fabrication ouvre la voie à la démocratisation du lavage du linge. On utilise alors la cendre de bois comme «base», sans savoir qu'elle contient en faible quantité une «vraie» base, le carbonate de sodium (Na_2CO_3). Comment purifier cette base? En 1771, le chimiste français Nicolas Leblanc invente une méthode de fabrication de carbonate de sodium à partir des cendres et du sel ordinaire. Grâce à sa méthode, on obtient une base forte, de bonne qualité et bon marché. La production industrielle du savon peut commencer. Les méthodes sont progressivement améliorées et, en 1823, le chimiste français Eugène Chevreul établit sur des fondements solides la chimie des corps gras.

Jusqu'au XX^e siècle, le savon à base de matière grasse naturelle (animale



1. LE DÉTACHAGE DES SALETÉS HUILEUSES se fait par un mécanisme de démouillage. La salissure est initialement une goutte d'huile étalée sur le tissu (a). La présence de molécules tensioactives dans le bain de lessive et d'autres facteurs, comme

l'agitation mécanique, déclenchent le démouillage (b) : l'angle de contact entre l'huile et la surface, initialement faible, augmente (b, c). Lorsque l'angle dépasse une valeur limite, la goutte est arrachée par l'agitation mécanique (d).

ou végétale) reste l'unique produit de lavage. Toutefois, la nécessité est mère de l'invention et la carence de matières grasses et d'huiles végétales durant les guerres mondiales suscite la synthèse des premiers savons synthétiques. Ces produits, issus des alcanes, des hydrocarbures de l'industrie du pétrole, et des acides forts, comme l'acide sulfurique, sont les «détergents» synthétiques. Comme celles du savon naturel, les molécules de détergent sont tensioactives. Toutefois, alors que les molécules de savon ont une tête carboxylique (COO^-), les molécules des détergents ont une tête de sulfonate (SO_3^-), toutes deux chargées négativement.

La différence n'est pas mince : les têtes carboxyliques précipitent plus facilement avec les cations (ions positifs) de calcium et de magnésium contenus dans l'eau que les têtes sulfonate. Ainsi, lorsque l'eau est très «dure», c'est-à-dire qu'elle contient beaucoup de ces cations, les molécules tensioactives de savon précipitent plus et sont moins disponibles pour le lavage : le savon est moins efficace que le détergent synthétique. Toutefois, en 1946, apparaissent les agents anticalcaires (*builders*, en anglais), des molécules qui piègent les cations de l'eau et rendent savon et détergents beaucoup plus efficaces.

La marque de lessive *Persil*, d'origine allemande, est l'une des plus anciennes. Son nom résulte de la contraction de *perborate* et *silicate*, deux adjuvants que l'on ajouta aux molécules tensioactives pour fabriquer l'une des premières lessives modernes. À l'issue de la

Seconde Guerre mondiale, cette marque constitua une prise de guerre des Alliés sur l'Allemagne, de sorte qu'on la retrouve aujourd'hui comme nom de marque, aussi bien chez la Société anglo-hollandaise *Lever* que chez la Société allemande *Henkel*.

Molécules tensioactives et agents antiredéposition

La lessive moderne contient de multiples espèces chimiques actives. Les proportions des différents composants varient selon la région du monde à laquelle est destinée la lessive, mais les principaux agents lavants restent les molécules tensioactives de détergent et les agents anticalcaires.

En Europe, les agents anticalcaires constituent la moitié de la lessive. Ces molécules sont basiques, de sorte que l'eau de lavage est à un pH voisin de 10 (le pH est compris entre 0 et 14, et un pH de 7 représente un milieu neutre). Or, la surface des salissures et celle du linge comportent des groupements $-\text{OH}$, qui, en milieu basique, sont ionisés en $-\text{O}^-$, caractéristiques d'un milieu basique. Ainsi, toutes les surfaces sont chargées négativement et, comme deux charges de même signe se repoussent, les salissures, une fois enlevées, restent en suspension dans le bain de lessive, éloignées les unes des autres. Cette répulsion électrostatique facilite aussi la séparation des taches du tissu.

Nous avons vu que les molécules tensioactives se placent aux inter-

faces. Ainsi, elles réduisent la tension de l'interface entre l'eau et l'huile, l'énergie nécessaire à la formation d'une nouvelle surface entre ces deux liquides. La compatibilité de l'huile et de l'eau en présence de telles molécules est facilitée, c'est l'émulsification. L'émulsification est un phénomène clé qui fragmente les salissures huileuses sous forme de gouttelettes (émulsification) et les maintient en suspension dans l'eau (dispersion).

De la même façon, les molécules tensioactives se placent à l'interface entre l'eau et l'air, et elles réduisent la tension de surface : l'air s'incorpore alors plus facilement à l'eau, d'où l'apparition de mousse. L'utilisateur croit souvent qu'une mousse abondante témoigne de l'efficacité de la formule détergente. Cette croyance est erronée et trop de mousse peut nuire : par exemple, un excès de mousse amortit la force du jet d'eau qui arrive sur les assiettes dans un lave-vaisselle et réduit l'efficacité du lavage.

Les molécules tensioactives se différencient par leur charge électrique : soit elles sont chargées (ioniques), soit elles ne sont pas chargées (non ioniques). Les molécules tensioactives ioniques les plus utilisées sont les alkyls benzène sulfonate (avec des têtes SO_3^-). Leur charge est négative, et on les qualifie d'anioniques. Les molécules non ioniques ne portent pas de charge : leur tête polaire se compose le plus souvent d'une chaîne oxyéthylénée (répétition du monomère $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}$).

Les enzymes, autre composant important des lessives, sont des protéines, c'est-à-dire des chaînes



2. LES AZURANTS OPTIQUES sont l'un des composants de la lessive moderne. Ces molécules, qui contiennent du triazine et du stilbène, absorbent une partie du rayonnement ultraviolet ambiant et émettent un rayonnement visible dans le bleu. Sur la photo-



graphie de gauche, en lumière visible, le tissu de droite est légèrement plus bleuté que le tissu de gauche, qui n'a pas été traité. Dans l'ultraviolet (*photographie de droite*), l'effet se voit mieux : le tissu traité (*à droite*) renvoie une lumière plus bleue.

d'acides aminés, spécialisées dans la découpe des molécules. Une première catégorie d'enzymes, comme les protéases et les lipases, coupent les longues chaînes de protéines et de graisse. Cette réaction, nommée hydrolyse, aboutit à des salissures plus petites et donc plus faciles à enlever. En outre, certaines enzymes sont aussi des molécules tensioactives qui abaissent encore la tension de l'interface entre les salissures et le bain de lessive.

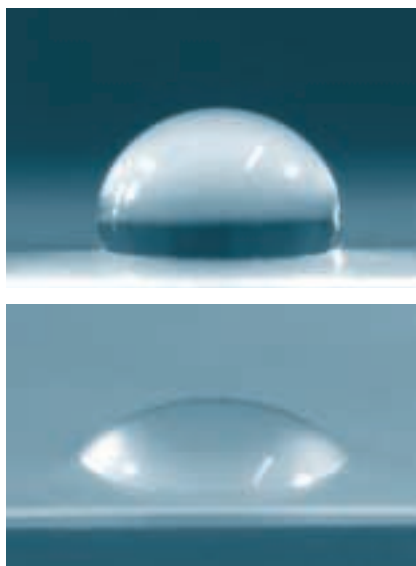
Une autre catégorie d'enzymes, les cellulases, agissent sur les fibrilles microscopiques à la surface des fibres de coton. Lorsqu'un vêtement de coton s'use, les fibres de coton se déchiquettent en fibrilles microscopiques qui, d'une part, piègent les salissures et, d'autre part, diffusent la lumière et affadissent les couleurs. Toujours par hydrolyse, les cellulases coupent les fibrilles, ce qui restaure la brillance des couleurs et redonne au tissu un aspect neuf.

Les agents de blanchiment et les azurants optiques accentuent la blancheur des tissus blancs. Les agents de blanchiment dégradent les molécules colorées qui tachent un tissu, par exemple le vin ou le café. Les molécules qui engendrent la couleur ont en général des doubles liaisons entre atomes de carbone. Les agents de blanchiment, telle l'eau oxygénée (H_2O_2), détruisent ces doubles liaisons, et la couleur de la tache disparaît. Les azurants sont des molécules qui absorbent les rayons ultraviolets et les réémettent en tant que lumière bleue, donnant ainsi aux tissus une apparence lumineuse (*voir la figure 2*).

Hormis l'agent d'antiredéposition, qui, en augmentant la charge néga-

tive des salissures, évite que celles qui viennent d'être enlevées d'un tissu ne se redéposent ailleurs, les autres constituants lessiviels ne participent pas directement à la suppression des salissures, mais interviennent sur la performance du produit : l'antimousse réduit le niveau de mousse dans une machine à laver et évite le débordement ; les antimottants évitent que la poudre ne s'agglomère en mottes. Enfin, on ajoute souvent du parfum, très important pour le consommateur, puisque l'on estime qu'en France c'est le critère décisif de choix entre lessives.

Comment améliorer encore l'efficacité du lavage ? En protégeant le tissu contre les taches. Pour ce faire, on traite



3. L'ANGLE DE CONTACT entre une goutte et une surface varie selon la nature de la surface, mais aussi selon la nature de la goutte. Sur un film de plastique hydrophobe, une goutte d'eau (*en haut*) s'étale moins bien qu'une goutte d'eau à laquelle on a ajouté des molécules tensioactives (*en bas*).

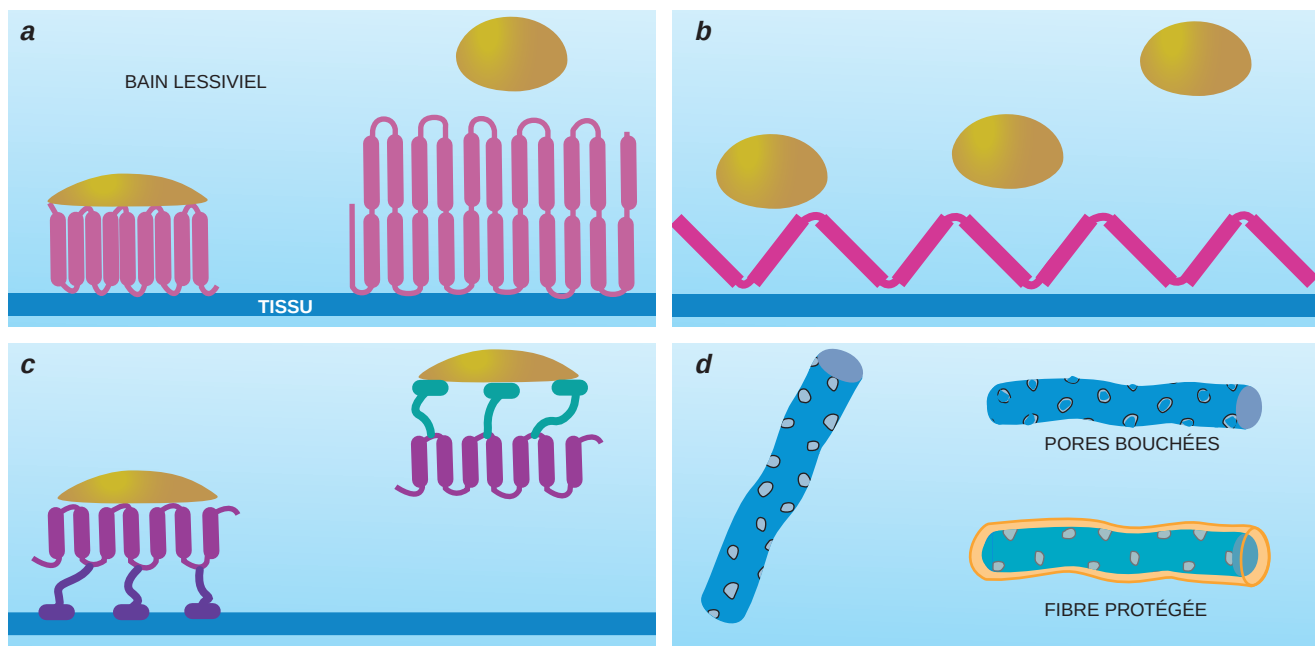
le tissu par un additif, généralement un polymère soluble dans l'eau, de façon à lui conférer une meilleure résistance au tachage : en ajoutant ce polymère lors d'un premier lessivage, on modifie la surface du textile, de sorte que les taches s'enlèvent mieux ultérieurement. Ce polymère agit selon plusieurs mécanismes physico-chimiques.

Une panoplie contre les taches

Les sources de salissures sont multiples : les taches huileuses, comme l'huile d'olive ; les salissures particulières, comme l'argile, l'oxyde de fer ou le rouge à lèvres ; les taches colorées, tels le vin, le thé ou le café ; les taches de protéines, tels la chlorophylle ou le sang ; les taches alimentaires, sauce tomate, chocolat, etc. La liste est interminable, et, à cette diversité de taches, le chimiste répond avec une grande variété de solutions. Le détergent complet contiendra ainsi un produit actif contre chaque famille de tache.

Les mécanismes de détergence agissent selon trois modes d'attaque : mécanique, thermique et physico-chimique. L'agitation déloge les salissures de la surface des tissus ou déforme les interfaces entre l'huile et l'eau, ce qui contribue à la fragmentation des grandes taches en petites salissures plus faciles à enlever. Certains types de fibre, comme le coton, gonflent au contact de l'eau. Ces fibres deviennent donc plus rigides, ce qui augmente les contraintes sur les fibres lors de l'agitation mécanique, et les salissures s'enlèvent mieux.

L'élévation de température améliore l'efficacité générale des lessives : elle accélère la cinétique des réactions,



4. DIFFÉRENTS MÉCANISMES PHYSICO-CHIMIQUES interviennent pour enlever les taches. Une couche de polymère adsorbée par la surface du tissu gonfle au contact de l'eau et des molécules tensioactives : la salissure est repoussée (a). En recouvrant le tissu d'une couche de polymère oléophobe, on évite l'étalement de la salissure

et on facilite son enlèvement (b). Une couche sacrificielle qui recouvre le tissu se détache avec la salissure qui lui reste fixée (c). Les pores des matériaux poreux comme les fibres de coton sont bouchés par un polymère, ou protégés par un film de polymère (d). De la sorte, les salissures s'incrusteront moins facilement dans les fibres.

elle augmente la pénétration des molécules tensioactives dans les salissures et la solubilité des salissures dans le bain de lessive ; elle fluidifie les salissures et les rend plus sensibles à l'enlèvement par agitation.

L'agitation mécanique est limitée : on ne peut pas agiter trop violemment, sans quoi on retrouverait ses vêtements en charpie. De même, on ne chauffe pas trop son linge. La tendance veut même que la température moyenne de lavage diminue : habituellement il y a 20 ans, les lavages à 95 °C sont aujourd'hui plus rares. Aussi la physico-chimie prend-elle le relais pour pallier ces limitations. Tous les mécanismes physico-chimiques pour ôter les taches sont fondés sur des modifications des propriétés des surfaces de la salissure, du tissu et de la solution de lessive.

Modification des tensions de surface

Par quel mécanisme une tache se fait-elle ? Une goutte d'huile de vidange, notre modèle de tache, s'étale sur une surface de fibres. Pour une tache bien étalée, l'angle de contact avec la surface est faible (pour une goutte parfaitement étalée, l'angle serait quasi nul). Idéalement, pour ôter la gouttelette d'huile, il suffirait d'in-

verser l'étalement, de faire un «démouillage». Au-delà d'un angle limite, l'huile adopte une forme sphérique. La surface de contact entre la goutte et la surface diminue, et la goutte est enlevée par agitation mécanique (voir la figure 1).

Comment émulsifier l'huile pour qu'elle se disperse dans l'eau ? L'efficacité du démouillage des salissures dépend de plusieurs facteurs : concentration en molécules tensioactives, agitation mécanique, etc. Parfois, lorsque l'adhésion des salissures au tissu est forte, le démouillage ne se déclenche pas facilement, et l'on cherche à modifier la surface du tissu de façon à diminuer l'interaction avec les salissures.

En général, pour des tissus synthétiques et naturels, on cherche à rendre la surface hydrophile. Par exemple, le polyester est plutôt hydrophobe. Ainsi, une tache d'huile, également hydrophobe, a une affinité importante pour cette surface : les chaînes carbonées de l'huile adhèrent bien à la surface de polyester. En déposant sur le tissu synthétique une couche de polyester hydrosoluble, on le rend hydrophile. Le polyester hydrosoluble comprend dans sa chaîne d'atomes des groupements polaires hydrophiles. L'affinité de la

salissure pour la surface textile est réduite, et elle s'enlève plus aisément.

Autre méthode, on modifie le tissu pour le rendre «oléophobe», c'est-à-dire que l'on crée une couche dont l'énergie de surface est inférieure à celle de l'huile (l'énergie de surface mesure l'énergie nécessaire pour augmenter cette surface), de sorte que l'huile ne s'étale pas sur cette couche et reste sous forme de gouttelettes. Sur une telle surface, l'eau ne pénètre pas dans les fibres, ce qui nuit à l'efficacité du lavage. Pour résoudre ce problème, les physico-chimistes ont mis au point des copolymères fluorés (des polymères formés de plusieurs sortes de monomères) qui créent une surface tantôt hydrophile, tantôt oléophobe (comme le *Scotchgard* de la Société 3M). Ces polymères sont déposés lors du façonnage des textiles.

Couche gonflable et couche sacrificielle

Toute diminution de la surface de contact entre la salissure et le tissu aide au lavage. Une couche qui gonfle dans l'eau et repousse la salissure faciliterait son arrachement. La solution lessivienne et les molécules tensioactives pourront par la suite pénétrer entre le tissu et la salissure : le

démouillages de la salissure en serait plus efficace.

Les longues chaînes hydrophiles, comme celles de l'oxyéthylène, absorbent l'eau. En plaçant dans la lessive un additif contenant ces fonctions chimiques, les chaînes gonflent au

contact de l'eau, ce qui repousse les salissures. En outre, si ces chaînes contiennent des sites anioniques, les répulsions électrostatiques s'ajoutent au gonflement stérique et augmentent la protection du tissu contre les taches. L'ajout d'un polymère amo-

vible sur le tissu est également un moyen efficace de protection. La salissure s'incruste sur le polymère, qu'il suffit d'ôter pour retrouver un tissu propre.

Des facteurs géométriques, tel la rugosité des fibres naturelles, notamment du coton, nuisent également à l'efficacité du lavage. Les fibres de coton ont des crevasses et des fissures où s'incruste la saleté. L'élimination de ces défauts formés lors de la préparation mécanique et chimique des fibres (filage, tissage, mercerisage et coloration) rendrait le lavage plus facile. À l'inverse, une fibre de polyester est bien plus lisse et homogène qu'une fibre de coton (voir la figure 5). C'est l'une des raisons pour laquelle le lavage des tissus en polyester est plus aisé du point de vue géométrique.

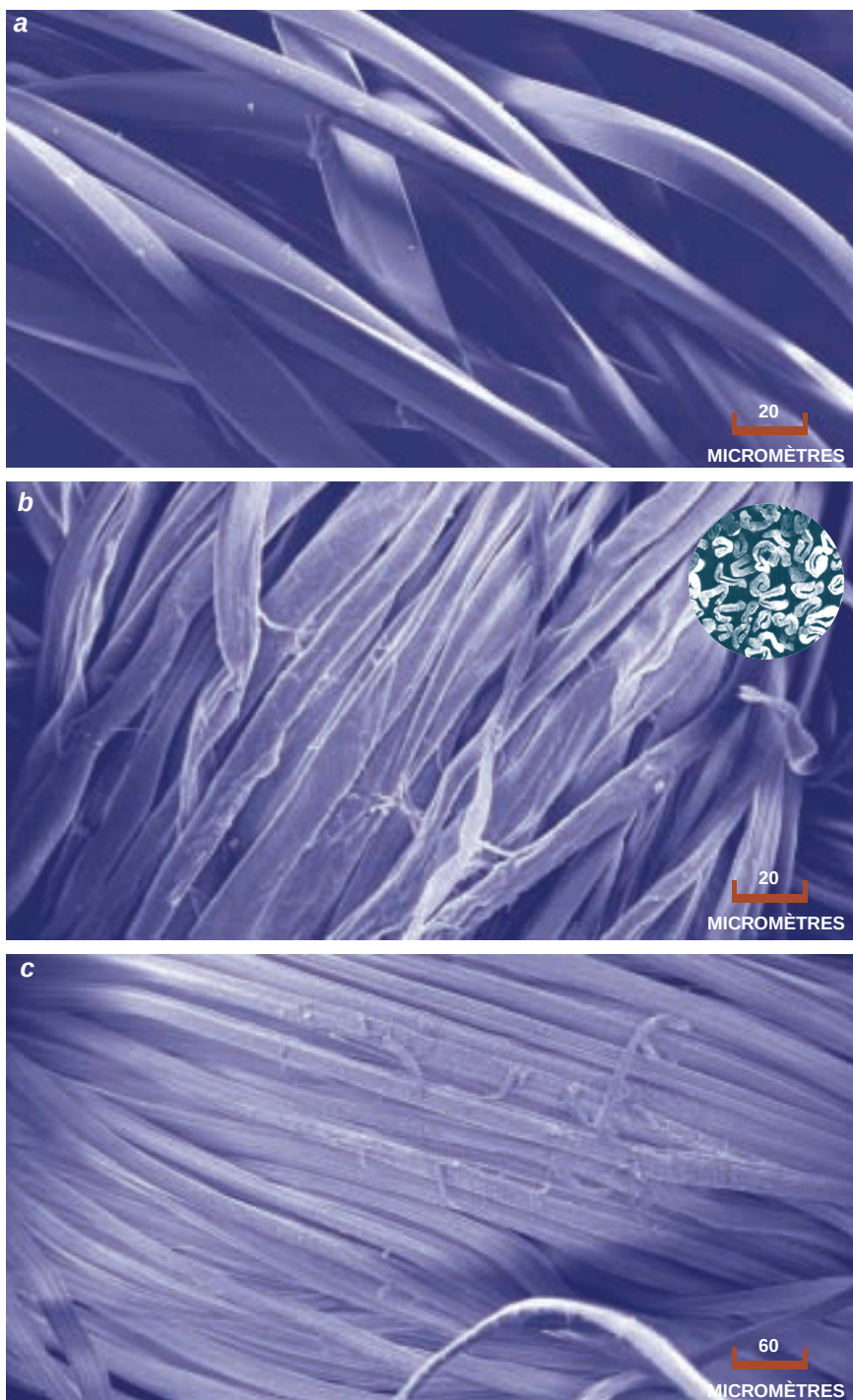
Comment pourrait-on lisser les fibres de coton? En bouchant les pores avec un polymère ou enroulant les fibres dans un film de polymère. L'idée est dans les cartons.

Les polymères antisalissures

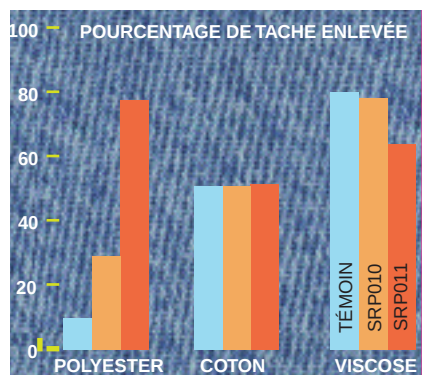
En analysant les fonctions chimiques qui président au déclenchement des différents mécanismes physico-chimiques mentionnés, nous avons conçu, dans notre laboratoire, deux polymères antisalissures que nous avons testés sur différents tissus. Ces polymères sont un mélange d'essentiellement deux groupes chimiques, l'oxyéthylène et le terephthalate, et comprennent également des fonctions sulfonates.

Pour comparer leur efficacité, nous avons lavé ces trois tissus différents (polyester, coton et viscose) avec ces additifs antitachages de manière à obtenir une couche protectrice. Nous avons ensuite comparé, selon les tissus, la manière dont une tache d'huile de vidange s'enlevait après un second lavage. Des tissus non traités et tachés de la même façon servaient de témoins. On mesure l'efficacité de la couche protectrice par le pourcentage de tache enlevé (voir la figure 6).

Sans traitement, le polyester se nettoie bien moins facilement que le coton, qui se nettoie lui-même moins bien que la viscose. La raison en est que l'huile a plus d'affinités avec la surface de polyester et qu'elle s'y accroche



5. COMPARAISON DU POLYESTER ET DU COTON. Alors que les tissus synthétiques, tel le polyester, sont lisses et homogènes (a), les fibres de coton naturel sont irrégulières : elles sont fissurées, rugueuses et tordues (b). De surcroît, elles sont creuses (cartouche). Les salissures s'incrustent plus facilement sur les fibres de coton que sur les fibres de polyester. Les fibres de viscose, une cellulose reconstituée, sont toutes identiques, marquées de stries longitudinales (c).



6. L'EFFICACITÉ DES POLYMÈRES ANTITACHAGE (SRP010 et SRP011) varie selon le type de support. Ils sont très efficaces sur du polyester, mais ont peu d'effet sur les fibres de cellulose, comme le coton ou la viscose.

donc mieux. La différence d'efficacité du lavage entre le coton et la viscose illustre l'importance de la géométrie de la surface : avec plus de défauts, les fibres de coton sont plus difficiles à laver.

Les deux polymères détachants sont efficaces sur le polyester, avec un avantage notable pour l'un des détachants. Pourquoi ce détachant facilite-t-il l'enlèvement de l'huile ? Parce qu'il hydrophylise mieux le polyester, qui devient incompatible avec l'huile. À partir de cette seule constatation, on ne peut distinguer entre deux interprétations : soit ce détachant s'adsorbe mieux sur le polyester et, couvrant mieux la surface, il améliore la protection ; soit, pour une même adsorption, il possède des fonctions chimiques antitachages plus performantes qui repoussent mieux les salissures. Des études ultérieures permettront de préciser les mécanismes.

En revanche, aucun de ces deux polymères n'a d'effet sur le coton ou sur la viscose. Là encore, deux interprétations : soit ils ne s'adsorbent pas sur les surfaces cellulosiques, ce qui est plausible, car ces polymères s'adsorbent bien sur le polyester, qui est une surface « opposée » à celle de la cellulose ; soit ces polymères n'apportent pas d'effets antitachages plus marqués que ceux de la surface de cellulose seule.

Outre ces tests, les chimistes évaluent l'efficacité des polymères antisalissures par d'autres expériences : mesure de l'adsorption, examen au microscope électronique, essai de dif-

férentes fonctions chimiques, mesure des charges superficielles, etc. Grâce à ces études, on évalue l'importance des différents facteurs et l'on améliore la composition et la structure des polymères antisalissures.

Aujourd'hui, la plupart des lessives contiennent des additifs antitachages qui augmentent la performance du lavage des polyesters. En revanche, pour le coton, il n'existe pas de produit commercialisé : aucun polymère antitachage appliqué par la lessive n'est efficace.

Toutefois, un produit extrêmement performant coûterait cher. Ce produit ne percera que si le consommateur estime que ses performances valent le prix demandé. De fait, des produits vraiment universels pourraient être mis au point, mais ils ne trouveraient pas de marché : peu d'utilisateurs seraient prêts à acheter une boîte de lessive plus de 100 francs. La mise au point de tels produits, performants, industrialisables et économiques, est l'un des enjeux majeurs pour les détachants du futur.

Paradoxalement, alors que ce sont les pays riches qui mettent au point ces produits, un additif antisalissure de bonne qualité et de prix raisonnable serait utile surtout aux pays en développement. Dans le monde, le linge est encore essentiellement lavé à la main (en Inde, au Brésil, en Chine, en Afrique), et l'une des difficultés tangibles du lavage réside dans l'effort physique nécessaire pour ôter les taches. Un produit qui réduirait ce travail physique serait très apprécié. Coluche s'amuserait sûrement de ce paradoxe.

Kenneth WONG et Daniel JOUBERT sont chercheurs au Centre de recherches Aubervilliers de la Société Rhodia.

J.M. SHICK (éditeur), *Surface Characteristics of Fibers and Textiles*, Marcel Dekker, 1977.

B.J. CAROLL, *Physical Aspects of Detergency*, in *Colloides and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 74, pp. 131, 1993.

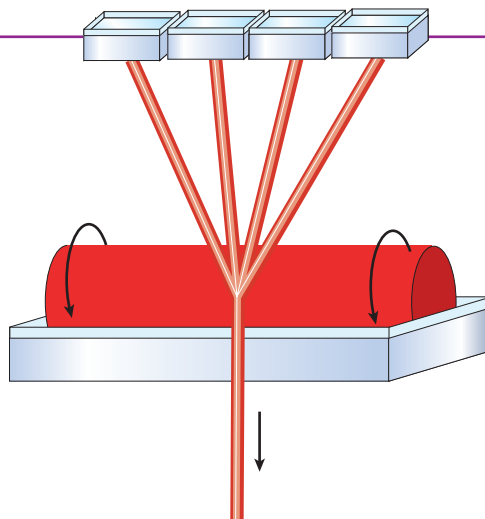
Une page de notre site rassemble quantité de liens sur le savon et sur les molécules tensioactives :

<http://www.pourlascience.com/pls-266/sommaire.htm>

L'ensimage

DAVID QUÉRÉ

La vitesse de tirage d'un fil hors d'un bain détermine la quantité de liquide entraîné. On explore la physique de cette opération.



Une fraction de seconde après sa fabrication, une fibre textile est ensimée, c'est-à-dire rapidement entraînée hors d'un bain contenant un lubrifiant. Cette opération limite la casse pendant le tirage des fibres et donne de la cohésion aux mèches ainsi formées (sur la figure ci-dessus, à droite, les fibres tirées sont réunies en un fil par l'intermédiaire d'un rouleau contre lequel elles frottent). Parfois, aussi, on profite de l'ensimage pour déposer des promoteurs d'adhésion à la surface des fibres, quand on les destine à renforcer des matériaux composites. C'est là une affaire de chimistes, mais c'est la physique qui permet le dosage des molécules qui seront déposées sur la fibre.

En effet, il existe plusieurs manières de faire cette opération : on peut pulvériser sur les fibres un aérosol (dispersion de gouttelettes) ou les faire passer dans un bain dont elles ressortent continûment mouillées (voir la figure 1). Chaque fois qu'un solide est tiré d'un bain (ou, inverse-

ment, chaque fois qu'un liquide est déplacé sur un solide), le solide s'enrobe du liquide, du moins si celui-ci est mouillant, c'est-à-dire s'il a la propriété de s'étaler spontanément sur le solide. Dans le cas inverse, le mouvement relatif du solide et du liquide n'engendre pas nécessairement un dépôt : pensons à une goutte d'eau glissant sans laisser de trace sur une feuille de matière plastique ou de nénuphar. La première tâche de celui qui formule l'ensimage est donc d'assurer le mouillage, par exemple en incorporant dans le bain de liquide des molécules tensioactives (des détergents) qui favorisent l'étalement des liquides.

Vitesse et dépôt

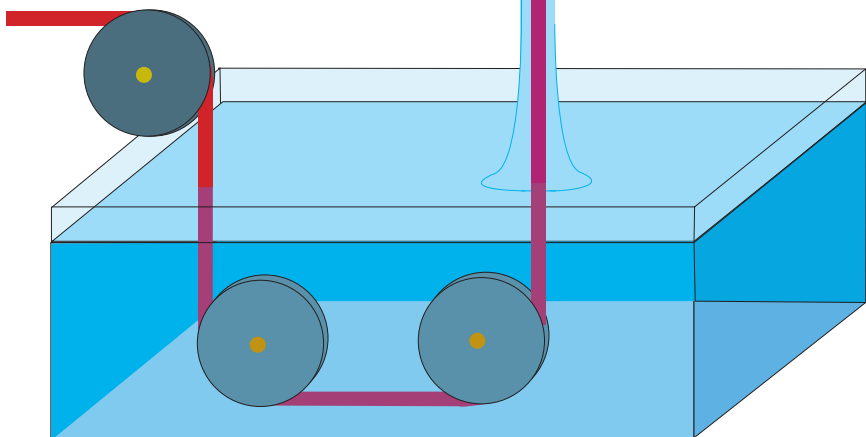
Quelle sera l'épaisseur du film liquide déposé sur une fibre qui traverse un bain d'ensimage ? Un liquide visqueux (c'est-à-dire dont les molécules se déplacent en frottant

les unes par rapport aux autres), au voisinage immédiat d'un solide, se déplace à la vitesse du solide. Ainsi, quand on peint un mur (fixe), la peinture adhère à ce mur : les molécules du liquide, au contact du solide, y adhèrent en raison des forces d'attraction intermoléculaires. De même, au cours de l'ensimage, le liquide au voisinage de la fibre que l'on tire part avec elle. La question est donc d'identifier quel est ce voisinage. Il existe plusieurs réponses à cette question, selon la vitesse à laquelle s'effectue le dépôt.

Le cas des vitesses faibles a été compris, dans les années 1940, par trois physiciens russes : Lev Landau, Benjamin Levich et Boris Derjaguin. À la sortie du bain, la surface du liquide est déformée par le mouvement de la fibre ; cette déformation est limitée par les forces de tension superficielles qui tendent à réduire l'aire de la surface liquide (la tension superficielle est engendrée par les forces de cohésion entre les molécules du liquide).

L'épaisseur du film résulte ainsi des actions antagonistes de la viscosité, qui provoque le dépôt, et de la tension superficielle, qui s'y oppose. Un paramètre unique et sans dimension, nommé le nombre capillaire, compare l'intensité de ces deux actions : c'est le produit de la viscosité par la vitesse du dépôt, que divise la tension superficielle du liquide. L'épaisseur d'ensimage est égale au rayon de la fibre que multiplie le nombre capillaire élevé à la puissance $2/3$.

À vitesse de tirage supérieure, l'inertie du liquide emporté par le solide complique la physique de l'ensimage. Quand ce fluide, entraîné dans le bain par le contact du fil, arrive en surface, dans la zone très



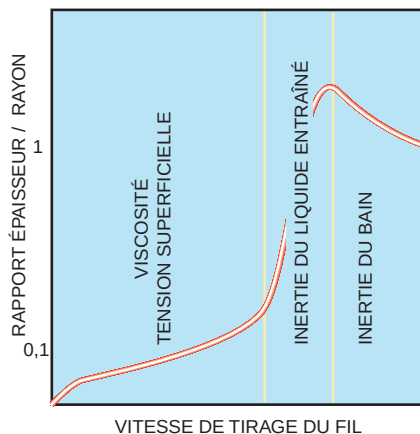
1. L'ENSIMAGE est l'opération par laquelle on charge les fils d'un liquide portant diverses molécules qui en modifient l'aspect ou les propriétés. L'épaisseur de liquide entraîné peut être ajustée par la vitesse d'entraînement.

petite où le dépôt se forme, son inertie peut ne pas être négligeable par rapport aux forces de tension superficielle et d'entraînement par viscosité. On devine que l'inertie du fluide déjà en mouvement près du fil, dans le bain, a pour effet d'augmenter l'épaisseur du film : l'inertie fait que le fluide n'a pas le « temps » de s'écouler le long du fil. Cette inertie peut même vaincre la tension superficielle, si bien que l'épaisseur du film, dans ce cas, augmente de façon critique en fonction de la vitesse : à partir d'une vitesse égale à un mètre par seconde environ, doubler la vitesse du dépôt fait plus que décupler son épaisseur !

Plus vite encore (les vitesses usuelles d'ensimage sont de l'ordre de 10 à 30 mètres par seconde), l'inertie à considérer devient celle du bain, qui lui, globalement, est au repos. Or, le fil communique son mouvement au liquide, couche de molécules par couche de molécules, ce qui prend du temps. À grande vitesse, le temps de contact d'un morceau de fil avec le réservoir est faible et devient donc le facteur qui limite le volume entraîné. Dans sa célèbre théorie de la couche limite visqueuse (1904), Ludwig Prandtl a montré, plus précisément, que l'épaisseur du fluide ébranlé par le solide (et donc susceptible de partir avec lui) augmente comme la racine carrée de ce temps de contact. À ces vitesses, l'épaisseur du dépôt cesse donc de croître et, même, diminue comme l'inverse de la racine carrée de la vitesse d'ensimage. La loi de dépôt exprime alors un compromis entre viscosité (qui reste responsable du dépôt) et inertie, celle du fluide qu'il faut mettre en mouvement. L'action de la tension superficielle, qui était prépondérante à faible vitesse, devient négligeable.

Ensimage et bulles de savon

Les liquides utilisés dans la pratique de l'ensimage sont le plus souvent des liquides complexes : des émulsions (dispersions de gouttelettes d'huile dans l'eau) ou de l'eau contenant des molécules tensioactives, susceptibles de s'adsorber à la surface de la fibre et du liquide. Dans le cas où les effets inertiels dominent (à haute vitesse), les



2. LES DIVERS PHÉNOMÈNES qui déterminent l'épaisseur de liquide entraîné au cours de l'ensimage dépendent de la vitesse de tirage du fil.

phénomènes restent ceux que nous avons considérés, parce que les paramètres caractéristiques du liquide qui interviennent sont des paramètres de volume (viscosité et densité). En revanche, la situation est beaucoup plus riche à faible vitesse. On le devine en soufflant une bulle de savon : la bulle sort d'un bain d'eau savonneuse, avec une épaisseur bien définie, mais sans qu'aucun solide l'entraîne (et ça tient !). Une surface savonneuse a donc la même capacité qu'un solide à tirer avec elle de la matière fluide. Si l'on retire (lentement) un objet solide d'un bain savonneux, on s'attend donc à ce qu'il tire avec lui environ deux fois plus de matière que si le liquide était pur, puisque deux interfaces (entre le solide et le liquide, et entre le liquide et l'air) participent cette fois au dépôt. C'est bien ce que l'on observe quand on réalise l'expérience.

Il est frappant, et à première vue surprenant, que la gravité n'intervienne pas pour fixer l'épaisseur du dépôt. Cela est dû à la petite taille des fibres (10 à 100 micromètres) : à cette échelle, la force capillaire (nous sommes bien à l'échelle d'un cheveu), qui découle de la tension superficielle du liquide, domine les phénomènes liés à la gravité. Il n'en serait évidemment pas de même pour un gros objet (ou un individu) tiré d'un bain : on attend alors la même succession de lois pour l'épaisseur en fonction de la vitesse (croissance lente, puis progression rapide autour de un mètre par seconde, décroissance lente enfin), mais émoussées par la gravité, qui limite l'épais-

seur du film entraîné. Sortir quasi sec de son bain est donc une tâche malaisée : il faudrait le faire soit à vitesse presque nulle, soit à vitesse presque infinie !

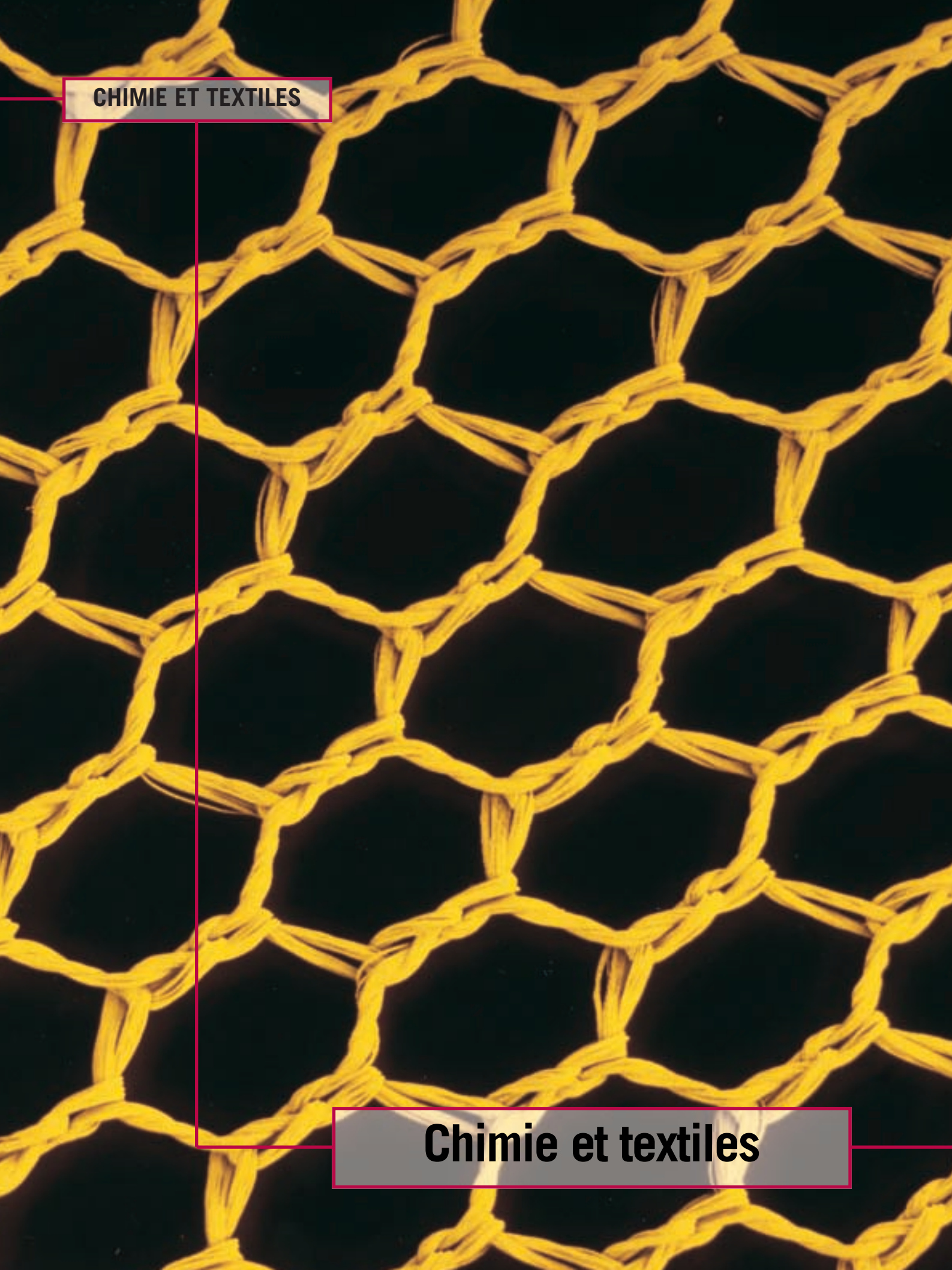
Gouttes filantes

Soulignons enfin qu'il pourrait être intéressant, dans certains cas, que l'ensimage se produise par lui-même, au lieu d'être forcé. Certes, un liquide mouillant posé sur un solide s'étale spontanément, mais le film de mouillage (qui est microscopique) progresse avec une lenteur extrême.

De ce point de vue, les gouttes filantes imaginées en 1994 par Colin Bain, à Oxford, et Thierry Ondařuh, à Paris, sont un progrès remarquable : ces gouttes avancent toutes seules. Le principe en est le suivant : la goutte est constituée d'un solvant mouillant où sont dissoutes des molécules qui ont la double propriété de se greffer à la surface du solide et de n'être pas mouillées par le solvant. Si le greffage commence à se produire d'un côté de la goutte plutôt que d'un autre, alors ces deux côtés reposent sur des substrats de nature chimiquement différente : le solide vierge d'une part, et le solide tapissé de réactifs de l'autre. Cette asymétrie provoque le mouvement spontané de la goutte – jusqu'à épuiser le réservoir en réactifs, ou jusqu'à couvrir l'ensemble du solide.

Cette fois, c'est donc le dépôt qui engendre le mouvement (et non le mouvement qui provoque le dépôt, comme dans l'ensimage classique). La vitesse de ces gouttes automotrices dépend de la nature du réactif (et de la viscosité du solvant), mais elle est souvent de l'ordre de quelques centimètres par seconde. On peut donc imaginer de bombarder les fibres par un aérosol de gouttes filantes, pour réaliser un ensimage à la fois spontané et ciblé. Au total, toutes ces questions (qu'elles soient ouvertes comme celle-ci, ou mieux comprises comme dans le cas du dépôt forcé) sont de bons exemples où recherche appliquée et recherche fondamentale s'irriguent mutuellement.

David QUÉRÉ est physicien au Laboratoire de physique de la matière condensée (Collège de France, Paris).



CHIMIE ET TEXTILES

Chimie et textiles

Les fibres artificielles résistantes

DOETZE SIKKEMA • MAURITS NORTHOLT

Grâce à la compréhension des mécanismes moléculaires qui régissent leur comportement, on met au point des fibres de plus en plus résistantes.

En 1892, trois chimistes anglais inventent la viscose à partir de la cellulose des végétaux dissoute dans une solution de soude, puis à nouveau cristallisée. Dans les années 1930, Wallace Carothers, chimiste de la Société Dupont de Nemours, crée la première fibre entièrement synthétique. Ces travaux précurseurs marquent le début de l'ère des fibres artificielles résistantes que l'on utilise aujourd'hui sous forme de câbles ou pour renforcer des matériaux divers, nommés alors composites, et des objets tel un gilet pare-balles.

Les fibres artificielles sont composées de polymères, c'est-à-dire de longues chaînes obtenues par liaison chimique de petites molécules, ou monomères. Pour être résistantes, elles doivent être rigides, solides et peu déformables. De plus, elles doivent tolérer les chocs, être légères, supporter les variations de température et adhérer aux matériaux qu'elles renforcent.

La plupart de ces qualités s'obtiennent par de nombreuses liaisons physiques et chimiques entre les chaînes de polymères ; ainsi, les forces se répartissent dans toute la fibre. Cependant,

la solidité d'une fibre résistante dépend aussi de l'alignement des liaisons chimiques du polymère le long de son axe. Plus les liaisons entre les monomères seront parallèles à l'axe de la fibre, plus elles résisteront à une traction. Ces contraintes sont dans tous les cahiers des charges des chimistes spécialisés dans la fabrication de fibres.

En outre, dans de nombreuses applications, par exemple l'aérospatiale, la qualité primordiale est la légèreté : les fibres résistantes doivent être composées d'atomes légers, tels ceux de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène.

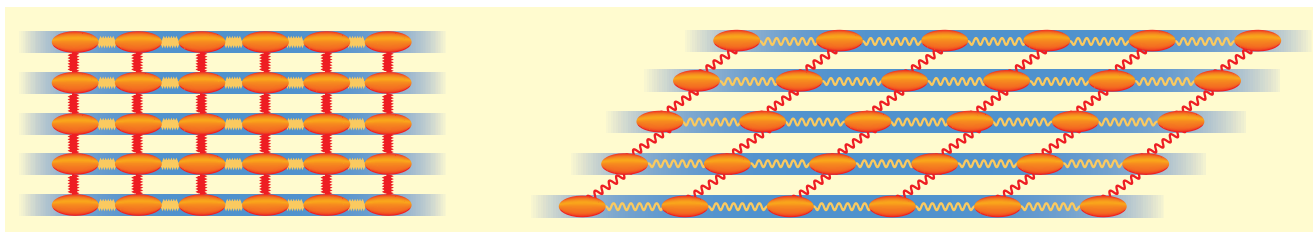
Depuis la découverte des polymères, les chimistes ont inventé des matériaux filables variés : nous étudierons les fibres de polyéthylène, d'aramide, de carbone et de polybenzobisoxazole, mises au point par l'armée de l'air américaine.

Toutefois, des progrès restent possibles. La conception de matériaux polymères organiques ayant des propriétés mécaniques déterminées impose la compréhension des fondements moléculaires des propriétés mécaniques. Quelques équipes,

notamment, étudient comment la structure moléculaire des fibres artificielles procure à ces dernières une résistance aux contraintes. Après avoir étudié leurs résultats, nous exposerons et comparerons les qualités des principales fibres disponibles. Enfin, nous décrirons la structure de la fibre M5, que nous avons récemment mise au point dans notre laboratoire, au Centre de recherche de la Société Akzo Nobel. Ses performances sont encore supérieures aux fibres précédemment citées.

La mécanique des fibres

À l'inverse de nombreux matériaux, tels les métaux et le caoutchouc, qui ont les mêmes propriétés quelle que soit la direction de la force qui s'exerce sur eux, les fibres artificielles réagissent différemment selon que la force est parallèle ou perpendiculaire à leur axe. Les chaînes de polymères sont beaucoup plus courtes que les fibres elles-mêmes : dans une fibre, la contrainte est transmise d'une chaîne moléculaire à une autre, parallèle et adjacente, par des liaisons physiques,



1. LES CHAÎNES DE POLYMÈRES D'UNE FIBRE RÉSISTANTE (en bleu) sont soumis à plusieurs contraintes lorsque la fibre est étirée : l'allongement des chaînes de polymères concerne les liaisons covalentes

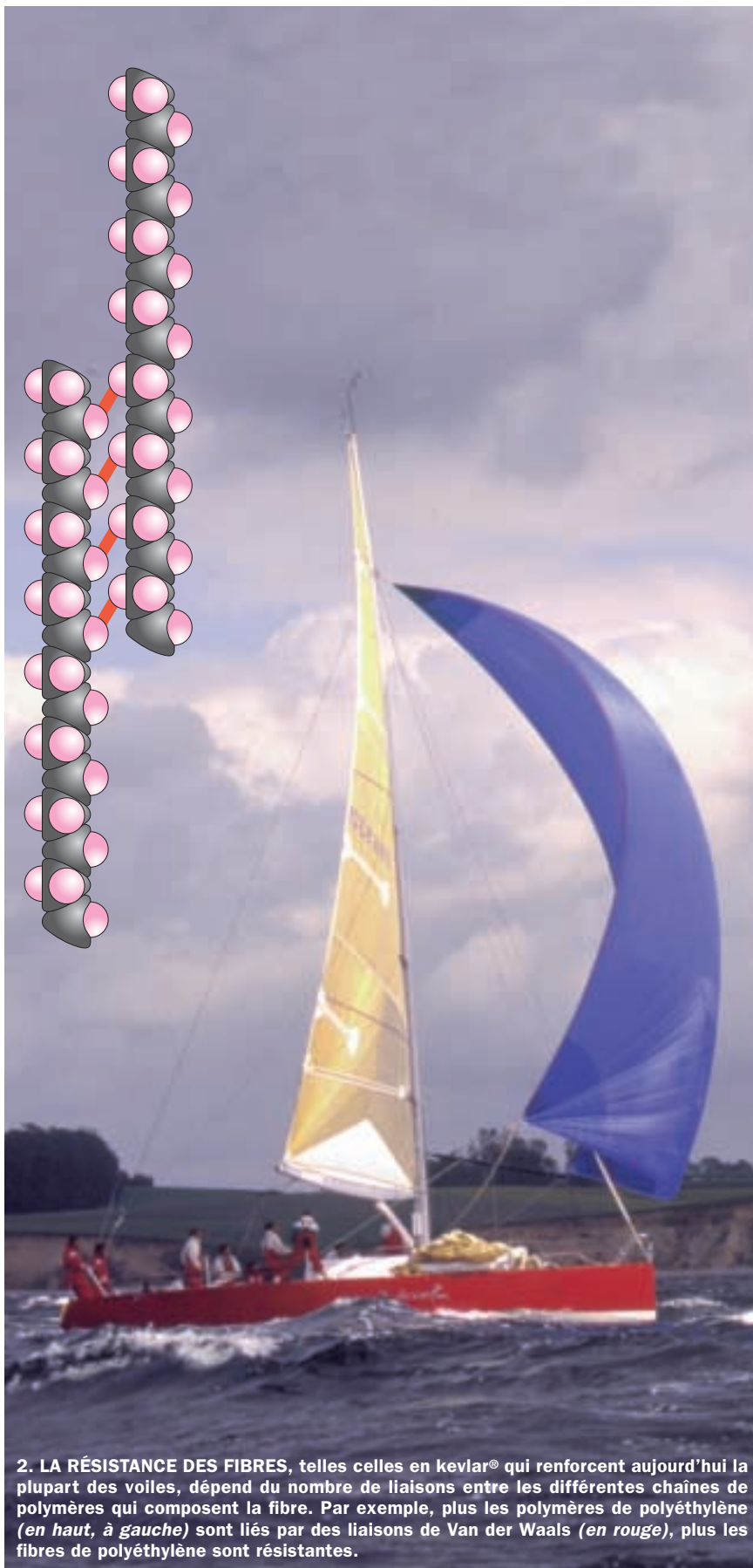
(en jaune) qui relient les monomères (en orange) du polymère, tandis que les forces de cisaillement s'appliquent sur les liaisons faibles (en rouge) qui joignent les chaînes de polymères.

plus faibles que les liaisons chimiques qui lient les atomes au sein des molécules. Plus ces liaisons physiques sont nombreuses, plus la force est répartie et plus la fibre est résistante. Ces liaisons physiques, dont la faiblesse permet la dissolution ou la fusion des polymères nécessaires au filage des fibres, comme nous le verrons plus loin, sont de deux types. Les liaisons hydrogène relient des atomes d'hydrogène à des atomes d'oxygène ou d'azote (dont certains électrons les plus externes ne sont pas engagés dans des liaisons chimiques). Les liaisons de Van der Waals, plus faibles encore, relient des atomes voisins dont les électrons ne sont pas uniformément répartis autour des noyaux : les dipôles électriques ainsi formés s'attirent.

Les fibres de carbone sont très différentes : elles sont formées de grandes nappes d'atomes de carbone disposés aux nœuds de réseaux hexagonaux orientés plus ou moins parallèlement à l'axe de la fibre. Ces nappes de graphite rigides s'étendent sur 5 à 100 nanomètres (milliardièmes de mètre). Elles sont reliées par des liaisons chimiques covalentes qui transmettent et répartissent l'effort appliqué sur la fibre.

Ces liaisons transverses confèrent aux fibres leur résistance aux contraintes de cisaillement, d'extension et de compression. Ces résistances, exprimées en pascals, sont mesurées par des modules qui décrivent la contrainte nécessaire pour produire une déformation d'une unité de la dimension considérée (diamètre, longueur...) : leurs valeurs révèlent la qualité des fibres (il s'agit d'une valeur calculée, car on effectue les mesures pour de très petites déformations). La résistance à la rupture, c'est-à-dire la contrainte au-delà de laquelle un matériau se rompt ou se fracture, rend également compte de la qualité d'une fibre. Cependant, sa valeur dépend de la longueur de l'échantillon testé, car les fibres contiennent toujours des défauts de fabrication qui concentrent les forces et provoquent une rupture (voir *Pourquoi les objets se cassent-ils ?*, par Mark Eberhart, *Pour la Science*, octobre 1999). Plus l'échantillon est long, plus la résistance à la rupture est faible.

Pendant la fabrication d'une fibre, les chaînes de polymères se forment.



2. LA RÉSISTANCE DES FIBRES, telles celles en kevlar® qui renforcent aujourd'hui la plupart des voiles, dépend du nombre de liaisons entre les différentes chaînes de polymères qui composent la fibre. Par exemple, plus les polymères de polyéthylène (en haut, à gauche) sont liés par des liaisons de Van der Waals (en rouge), plus les fibres de polyéthylène sont résistantes.

Sea and See, C. Borlenghi

Les liaisons covalentes sont orientées plus ou moins parallèlement à l'axe de la fibre. La structure d'une fibre est ainsi constituée de chaînes de polymères sinueuses (voir la figure 3).

Lorsqu'une fibre de polymères est étirée selon son axe, elle s'allonge parce que les polymères eux-mêmes s'allongent, en même temps que le cisaillement déforme les liaisons entre les chaînes de polymères qui glissent les unes par rapport aux autres : alors que l'allongement d'une chaîne s'exerce sur les liaisons chimiques covalentes, très rigides, le cisaillement s'exerce sur les liaisons physiques interchaînes, plus faibles (voir la figure 1). Pour les fibres principales, le module de traction est compris entre 90 milliards de pascals, pour les chaînes de cellulose régénérées, telle la viscose, et 550 milliards de pascals pour la nouvelle fibre M5 que nous avons mise au point (à titre de comparaison, le module d'élongation de l'acier est de 200 milliards de pascals).

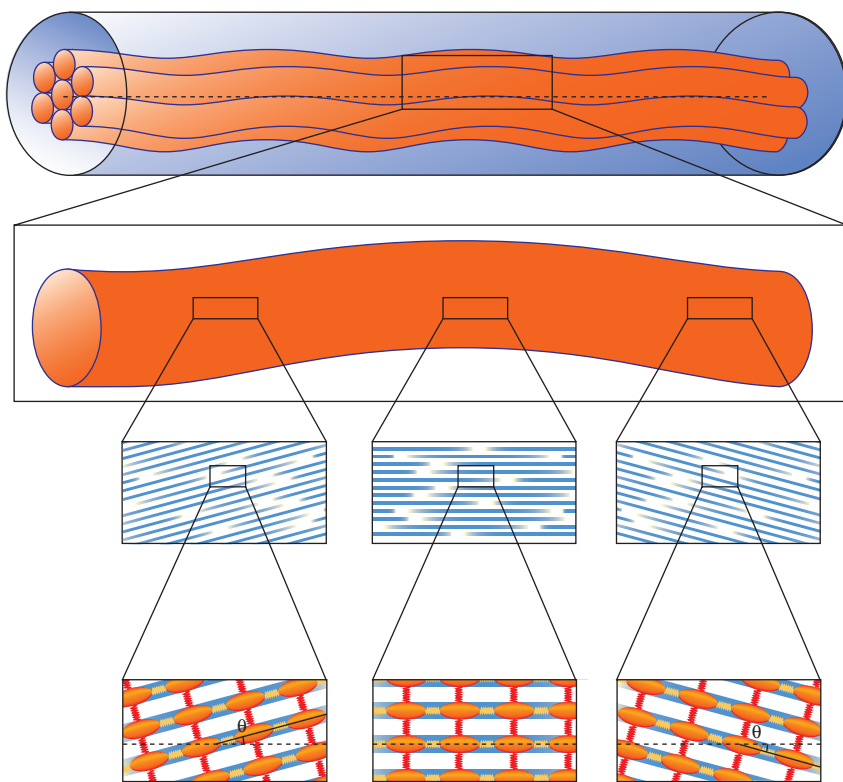
La valeur du module de cisaillement, qui résulte de l'attraction entre les chaînes de polymères, est souvent 50 à 200 fois inférieure au module de

traction. C'est donc la rupture par cisaillement des liaisons interchaînes, et non la rupture des liaisons covalentes de la chaîne, qui limite la résistance des fibres. Plus les chaînes de polymères d'une fibre sont longues et reliées entre elles, plus la fibre est résistante. En outre, une fibre de polymères est plus rigide lorsque les monomères sont eux-mêmes rigides, c'est-à-dire qu'aucun groupe d'atomes ne peut tourner autour de l'axe d'une liaison covalente. Par exemple, la liaison centrale dans l'éthane, ($\text{CH}_3\text{-CH}_3$) n'est pas rigide : les deux groupes méthyle (CH_3) tournent l'un par rapport à l'autre. En revanche, dans l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), la double liaison est fixe : aucune rotation n'est permise. Le module de traction croît également lorsque les liaisons interchaînes sont fortes (les liaisons hydrogène sont plus fortes que les liaisons de Van der Waals) et lorsque les chaînes sont peu sinueuses, c'est-à-dire qu'elles s'écartent peu de la direction de l'axe de la fibre : leurs liaisons sont plus parallèles à l'axe de la fibre et donc plus résistantes. Comment obtenir de telles qualités lors d'une production industrielle ?

La technique des fibres

L'industrie textile produit des fibres résistantes de plusieurs façons. Le procédé d'«étirage» consiste, comme son nom l'indique, à étirer, à l'état solide, un précurseur des fibres. Par exemple, lorsqu'elle est sous forme de gel, une fibre de polyéthylène (le monomère des chaînes de polyéthylène est l'éthylène), peut être allongée jusqu'à 40 fois sa taille, car les molécules de polyéthylène glissent dans le sens des chaînes de polymères. L'attraction interchaîne ne confère alors une résistance notable aux contraintes que lorsque les chaînes de polymères sont très longues (environ dix micromètres). Les fibres ainsi obtenues ont un module de traction d'environ 100 milliards de pascals et une résistance à la rupture de six milliards de pascals. Néanmoins, l'attraction relativement faible des forces de Van der Waals, dans les fibres de polyéthylène, provoque, sous l'effet d'une charge constante, une déformation indésirable, et la résistance à la compression est très mauvaise. Ces défauts, auxquels s'ajoutent de médiocres propriétés adhésives, font des fibres de polyéthylène de mauvaises candidates pour le renforcement de matériaux composites. Toutefois, elles résistent bien aux forces de courte durée et aux chocs : on les utilise pour des câbles de sécurité et des gilets pare-balles.

On obtient également des fibres résistantes par «extrusion», en plaçant des molécules rigides en solution, puis en les poussant à travers une filière : les molécules, tels des bâtonnets, s'orientent au cours du filage. Par exemple, les fibres d'aramide, où des cycles de benzène sont reliés par des groupements amide ($-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$), commercialisées par les Sociétés *Acordis* et *Dupont de Nemours* sous les noms de *Twaron®* et de *Kevlar®*, s'obtiennent à partir de monomères dissous dans un mélange de solvants, les polymères qui se forment sont alors isolés, lavés et séchés. Ils sont ensuite redissous dans de l'acide sulfurique concentré, en une solution qui sera filée : la solution s'écoule à travers de petits orifices de 60 micromètres de diamètre (voir la figure 5). Avant d'être extrudée, la solution est composée de régions où les polymères sont orientés plus ou moins parallèlement. Cet arrangement interne, qui dépend de la concentration en polymères, de la température



3. UN FIL est composé de petites fibres identiques issues des filières (par étirage ou par extrusion). À l'intérieur des fibres, les chaînes de polymères (en bleu) sont sinueuses. À un endroit donné, les chaînes de polymères (les monomères sont en orange) forment un angle θ avec l'axe de la fibre.

et de la rigidité et de la longueur des polymères, permet de manipuler une solution peu visqueuse, puisque les polymères ne sont pas complètement enchevêtrés. L'écoulement du liquide organise cette orientation locale des chaînes en une orientation générale : les chaînes sortent quasi parallèles des filières. À la sortie de l'extrudeuse, la traction de la solution accentue l'orientation des fibres. Dans un bain d'extrusion, la probabilité de conserver l'orientation des chaînes de polymères à la fin de la phase d'étirement, après la coagulation, dépend du temps de relaxation des polymères, c'est-à-dire du temps nécessaire pour perdre une organisation donnée par agitation thermique : plus ce temps de relaxation est long, plus l'orientation sera maintenue. Les filaments sont enfin lavés, séchés et enroulés sur une bobine.

Plus les polymères sont rigides, plus le temps de relaxation est long, car la rigidité accroît la viscosité : le procédé de filage par extrusion est ainsi extrêmement efficace. L'orientation trans, c'est-à-dire que deux monomères consécutifs sont situés de part et d'autre du plan de leur liaison (dans l'autre orientation, nommée *cis*, les deux monomères consécutifs sont du même côté), augmente également le temps de relaxation.

Le renouveau de la cellulose

Après un siècle de filage de fibres artificielles ou de cellulose par étirage ou extrusion, les chimistes peuvent-ils encore améliorer les performances et les qualités des fils produits ?

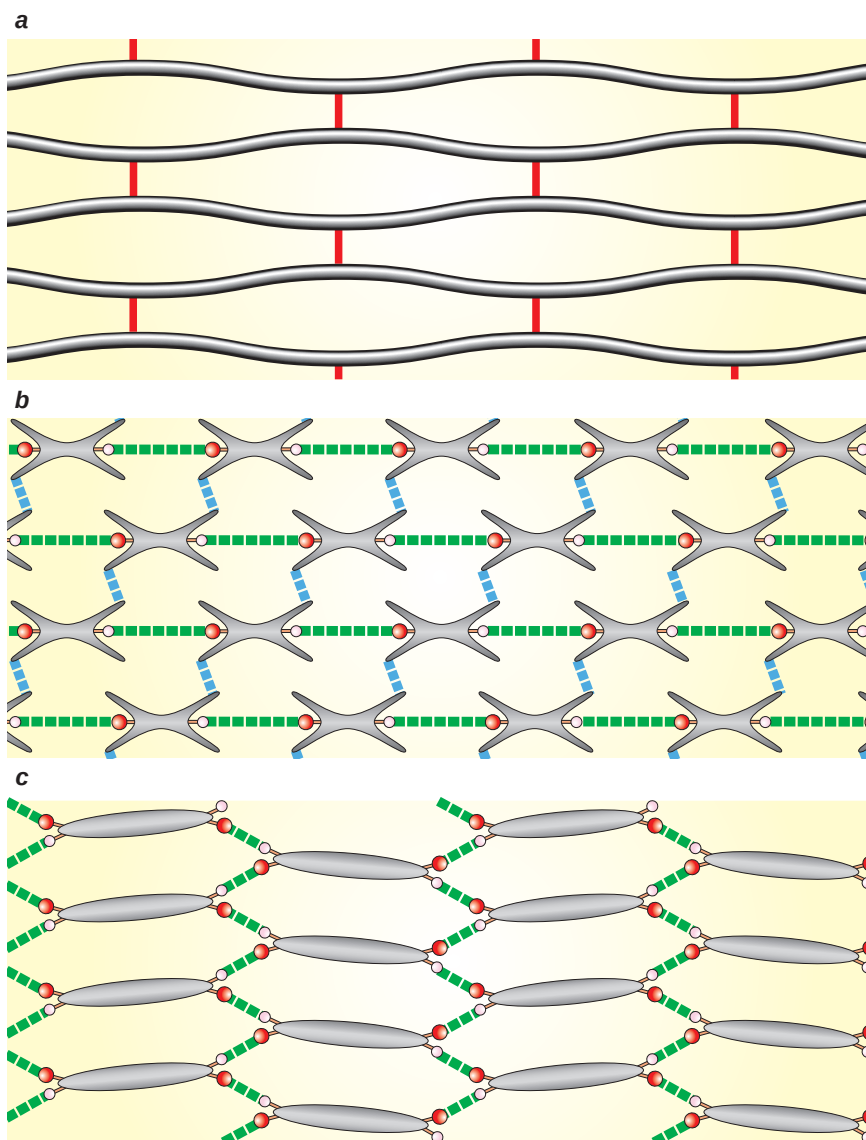
La cellulose, un des principaux constituants des végétaux, est le polymère biologique le plus abondant sur la Terre. Formée par l'enchaînement de molécules de glucose, elle compose notamment les fibres de coton, de lin et de sisal (une plante grasse du Mexique). Dans sa forme naturelle, nommée cellulose I, deux liaisons hydrogène relient deux monomères de glucose successifs. Son module d'élongation atteint 90 milliards de pascals, mais cette forme est difficile à fabriquer : classiquement, on dissout de la cellulose naturelle, que l'on cristallise à nouveau en milieu humide. Dans la cellulose régénérée, nommée cellulose II, deux monomères de glucose successifs ne sont reliés que par une seule liaison hydrogène : le module d'élongation est inférieur à celui de la cellulose I.

Notre collègue Hanneke Boerstel a obtenu des fibres de cellulose II très orientées par une méthode élégante de dissolution et de précipitation. Ces nouvelles fibres ont un module d'élongation de 45 milliards de pascals et, surtout, une résistance de 1,5 milliard de pascals. Les nouvelles fibres peuvent renforcer des produits flexibles, tels les pneus et les tuyaux souples : leurs propriétés mécaniques sont intermédiaires entre celles des chaînes d'aramides et celles des fibres classiques de polyamides, tel le Nylon, et elles adhèrent bien aux mélanges de caoutchouc.

De nouvelles fibres

Parallèlement à l'amélioration des fibres classiques, les chimistes créent de nouvelles fibres plus performantes. Dans les années 1980, en étudiant la synthèse de polymères plus rigides que les aramides, l'armée de l'air américaine a inventé la fibre de polybenzobisoxazole (PBO), où la molécule de polymère est un bâtonnet rigide.

Dans la molécule de PBO, les doubles liaisons sont conjuguées, c'est-à-dire que les électrons des doubles liaisons se répartissent sur les liaisons simples adjacentes : les



4. LES FEUILLETS DE GRAPHITE, ou les chaînes de polymères, ici vus de face, sont reliés par des liaisons diverses. Les feuillets de graphite des fibres de carbone (a) sont reliés par des liaisons covalentes (en rouge). Dans une fibre d'aramide (b), grâce à des liaisons hydrogène (en vert) entre des atomes d'oxygène (billes rouges) et des atomes d'hydrogène (billes roses), les chaînes de polymères forment des feuillets ; ceux-ci sont joints par des liaisons de Van der Waals (en bleu). Dans une fibre M5 (c), les chaînes de polymères sont reliées dans deux directions par des liaisons hydrogène qui tissent un réseau hexagonal.

liaisons entre les atomes sont plus fortes qu'une simple liaison covalente, telle celle de la chaîne de polyéthylène. Des mesures montrent que les polymères de PBO sont très allongés ; on peut les orienter au cours du fibrage, de sorte que le PBO résiste mieux à la traction que les fibres d'aramide. Toutefois, les performances sous compression des fibres de PBO sont encore décevantes. Or, un matériau composite soumis à un effort est souvent plié. Il subit alors des contraintes opposées de traction, à l'extérieur, et de compression, à l'intérieur : le PBO ne constitue donc pas une bonne fibre de renforcement pour les matériaux de pointe.

Récemment, nous avons fabriqué un polymère, que nous avons nommé – arbitrairement – M5 : il est aussi rigide

que le PBO et, de plus, il a de fortes liaisons hydrogène intermoléculaires grâce aux groupes chimiques hydroxyle (–OH) et imidazole (un cycle à trois atomes de carbone et deux atomes d'azote). La répartition inégale de ses charges électriques en fait une molécule polarisée qui adhère facilement aux matériaux que l'on souhaite renforcer. Cependant, ses monomères ne sont pas encore commercialisés, de sorte que nous avons cherché des procédés économiques pour les préparer. Lorsque l'acide polyphosphorique (des molécules composées de groupes phosphate liés après l'élimination de molécules d'eau) est le solvant, les polymères, en se formant, s'orientent plus ou moins parallèlement : la solution est ainsi prête à être filée.

L'analyse de la fibre M5 par diffraction aux rayons X montre un réseau de liaisons hydrogène qui s'étendent dans deux directions perpendiculaires à l'axe principal de la fibre (voir la figure 4). Cette propriété rend les fibres plus résistantes au cisaillement que le PBO ou l'aramide.

Les fibres, étirées pendant leur extrusion, ont 8 à 14 micromètres de diamètre. Elles sont ensuite lavées jusqu'à disparition presque complète du solvant, puis étirées à nouveau à une température supérieure à 400 degrés. Ainsi, les utilisateurs disposent de plusieurs types de fibres artificielles (polyéthylène, aramide, PBO, M5, fibres de carbone). Mais sont-elles toutes de même qualité ? Leurs performances sont-elles équivalentes selon les usages ?

Grâce à leur rigidité et à leur composition chimique, les fibres d'aramide, de PBO ou de M5 résistent mieux à la chaleur et aux déformations que les meilleures fibres de polyéthylène.

À chaque fibre, ses qualités

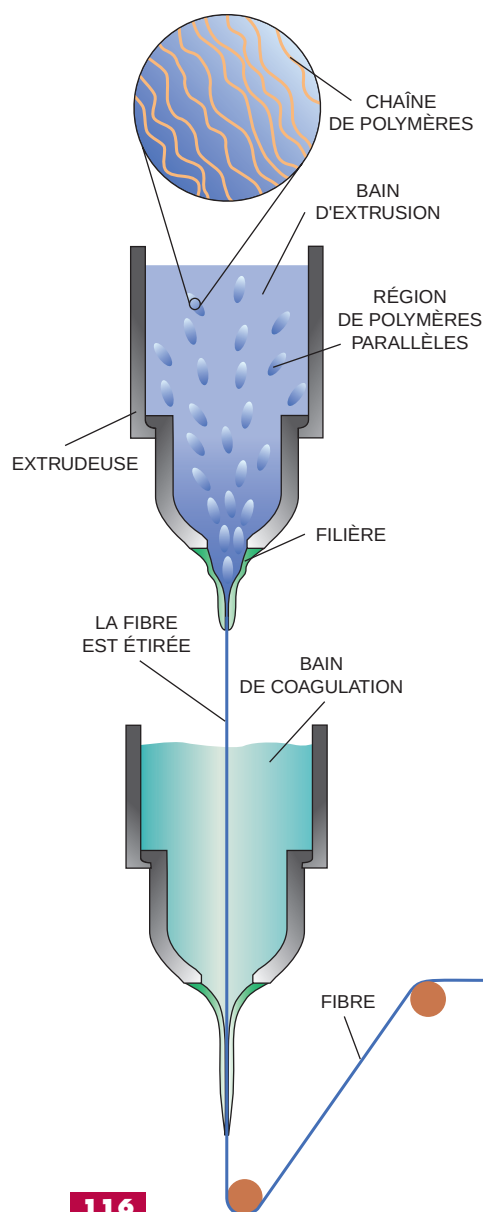
La structure en feuillets des chaînes de polymères collées par les liaisons hydrogène confère aux fibres d'aramide une bonne résistance à la compression. Cependant, les faibles liaisons de Van der Waals entre les feuillets sont brisées quand la surcharge devient plus importante : les feuillets se désolidarisent et glissent les uns par rapport aux autres.

Les fibres de carbone se déforment moins et résistent plus à la compression que les fibres d'aramide, mais elles sont plus ductiles et plus fragiles aux chocs : pour obtenir des matériaux rigides et résistant aux chocs, on construit souvent des matériaux dont la structure est renforcée par des fibres de carbone (pour la rigidité) et garnie de fibres d'aramide (pour les protéger contre les chocs).

Bien que les fortes liaisons transverses (covalentes) confèrent aux fibres de carbone des modules et une résistance élevés, elles ne se restaurent pas lorsqu'elles sont rompues, même quand la contrainte exercée sur la fibre disparaît. Dans une fibre de carbone soumise à un effort de traction constant, un défaut concentre les contraintes jusqu'à la rupture des liaisons covalentes. Ainsi, les fibres de carbone ne résistent pas aux chocs.

En revanche, les liaisons de Van der Waals et les liaisons hydrogène des fibres en polymères se rétablissent spontanément, jusqu'à ce qu'une déformation plus importante rende la fibre plastique : elle ne reprend alors pas sa forme initiale.

Par ailleurs, cet affaiblissement des liaisons interchaînes diminue la contrainte exercée sur la fibre grâce à un réarrangement localisé des chaînes autour des défauts et des impuretés,



5. LA FIBRE M5 est fabriquée à partir d'une solution où les molécules de polymère s'orientent parallèlement grâce à la rigidité des molécules. L'étirage de la fibre au sortir de l'extrudeuse renforce le parallélisme des chaînes de polymères avant que ceux-ci ne coagulent dans un bain. La fibre est ensuite lavée et débarrassée du solvant avant d'être chauffée. Elle est enfin enroulée sur une bobine.

qui ne modifie pas le comportement des fibres aux déformations. Cette capacité de récupération des liaisons physiques est probablement la cause de l'élasticité et de la résistance au choc des fibres de polymères.

La fibre M5 est prometteuse, parce que son module d'élongation, supérieur à 300 milliards de pascals, est bien supérieur à ceux des fibres de carbone haute ténacité aujourd'hui commercialisées. De plus, ses résistances aux contraintes sont au moins égales à celles des aramides. Les premiers essais de fibres M5 coulées dans une matrice de résines époxy ont montré une grande résistance à la

compression et une déformation plastique qui commence avec des contraintes supérieures à 1,7 milliard de pascals. Ce résultat confirme la relation théorique selon laquelle la résistance à la compression est environ trois fois inférieure au module de cisaillement. Avec une compression importante, les composés mixtes de résines époxy et de fibres M5 conservent le même aspect et procurent une résistance au choc comparable à celle des meilleures matières plastiques, elles aussi composées de polymères, disponibles sur le marché. En outre, nous avons souvent observé que le passage du laboratoire à la fabrica-

tion dans une usine pilote s'accompagne d'améliorations importantes des propriétés des fibres.

Des fibres de plus en plus performantes

Grâce à ses propriétés mécaniques et à la vitesse à laquelle elle est produite, la nouvelle fibre M5 concurrencera les fibres de carbone dans la plupart de leurs applications, notamment dans l'aérospatiale. Les fibres de carbone ne sont utilisées que pour des produits qui demandent beaucoup de soin et d'attention (fusées spatiales ou avions militaires), ou pour des produits dont l'endommagement est sans conséquences graves.

De surcroît, grâce à sa résistance électrique, cette nouvelle fibre sera certainement utilisée dans des domaines où les fibres de carbone présentent des problèmes ou sont inutilisables, telles l'électricité et l'électronique. Enfin, dans de nombreux matériaux, la forte polarité des fibres M5 leur confère une plus grande adhérence que les fibres de carbone.

La protection des gilets pare-balles est fondée sur une répartition extrêmement rapide de l'énergie d'impact du projectile sur une surface aussi étendue que possible du gilet sans qu'il y ait rupture de la fibre. Comme le carré de la vitesse de l'onde de déformation, qui transmet l'impact de la déformation sur tout le gilet, est proportionnel au rapport entre le module d'élasticité et la densité, les fibres utilisées requièrent un module et une résistance très élevés, une faible densité volumique et une forte résistance au choc. C'est le cas des fibres PBO et M5!

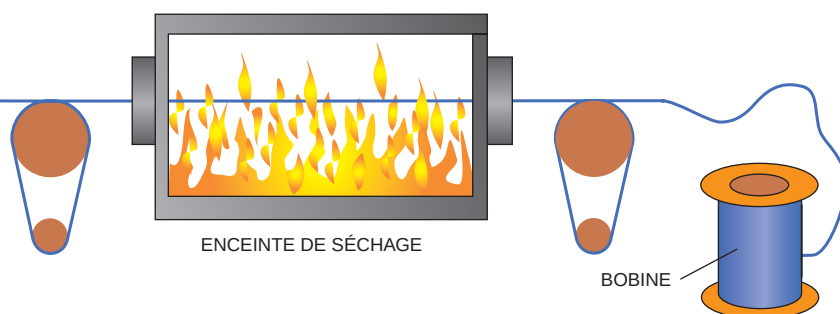
Une manipulation adroite des liaisons chimiques et physiques, la réduction des impuretés et l'amélioration de la régularité de la structure de la fibre augmenteront sans doute encore la qualité des fibres et des produits qui en dérivent, mais ils permettront aussi la mise au point de matériaux dont on n'aurait pas osé rêver il y a un siècle, ni même aujourd'hui.

L'élasticité

L'élasticité (E) d'une fibre de polymères est une fonction du module d'élasticité de la chaîne de polymère (e_c), du module de cisaillement des chaînes (ou des feuillets de graphite pour les fibres de carbone) les unes par rapport aux autres (g) et de l'angle que font ces chaînes avec l'axe principal de la fibre (θ).

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{e_c} + \frac{(\sin^2\theta)}{2g}$$

Fibres	Aramide	Carbone	PBO	M5
Module d'élasticité du polymère (e_c) (milliards de pascals)	240	900 - 1100	500	550
Module de cisaillement (g) (milliards de pascals)	1,5 - 2,7	14 - 30	1,0	6,0
Type de liaisons intermoléculaires	Hydrogène dans une direction et Van der Waals	Covalentes	Van der Waals	Hydrogène dans deux directions
Module d'élasticité de la fibre (E) (milliards de pascals)	115	230	280	330
Élongation (pour cent)	2	1,5	2,5	1,4
Résistance à la compression (milliards de pascals)	0,58	2,1	0,4	1,6
Déformation sous compression (pour cent)	0,5	0,9	0,15	0,5
Densité	1,45	1,8	1,56	1,7
Résistance aux chocs	+	--	++	++
Propriétés de tissage	+	-	+	+



Doetze SIKKEMA est chimiste des matières résistantes au Centre de recherches de la Société Akzo Nobel. Maurits NORTHOLT est physicien des matériaux résistants à la Société Acordis.

L'ennoblissement des textiles

PIERRE VIALIER

Après le tissage, les fabricants font subir de nombreux traitements aux tissus : teinture, nettoyage, apprêts... L'industrie de l'ennoblissement rationalise ces opérations en se fondant sur l'étude physico-chimique des fibres et des produits utilisés.

L'ennoblissement transforme un tissu brut, tombant du métier à tisser, en un matériau noble, apte à être confectionné et, surtout, ayant un toucher agréable. Naguère l'ennoblissement était effectué par des hommes de l'art, d'expérience. Aujourd'hui, il est assuré par une industrie spéciale, mais qui travaille, évidemment, à côté de l'industrie textile. Les procédés empiriques sont remplacés par des méthodes rationnelles, fondées sur une compréhension physico-chimique des transformations effectuées.

L'ennoblissement consiste en trois grandes familles de traitements : le nettoyage du tissu, pour ôter les substances étrangères (par exemple, les lubrifiants employés pendant les opérations de filature, de tissage, etc.) et les impuretés naturelles (cires du coton, suint de la laine, etc.) ; la coloration du textile, teinture ou impression ; les apprêts, qui confèrent au tissu des caractéristiques de toucher ou de résistance à des agents externes.

Nous examinerons ici, notamment, des méthodes pour rendre les tissus infroissables ou résistants aux moisissures. L'ignifugation, elle, relève à la fois de l'ennoblissement et de la conception des fibres. Toutefois le cas le mieux étudié est celui de la teinture, que nous considérerons d'abord.

La teinture n'est pas une peinture : en raison de l'usure des textiles, une coloration de la seule surface des fibres disparaîtrait trop rapidement. Pour éviter que le fond des culottes ne blanchisse, par exemple, on fait diffuser le colorant de sorte qu'il soit réparti de façon quasi homogène dans tout le volume des fibres.

Depuis longtemps, les chimistes sont mis à contribution pour mettre au point des molécules de colorant qui résistent à la lumière, au lavage, etc. Toutefois, depuis une trentaine d'années, le point de vue des ennoblisseurs a changé : ils cherchent à obtenir des produits non toxiques et non polluants qui donnent des résultats reproductibles. Nous verrons comment les physico-chimistes ont sélectionné les produits satisfaisant ces trois conditions.

Teinture à cœur

Les fils avec lesquels on confectionne les tissus sont composés de fibres généralement torsadées (les frottements entre fibres assurent la bonne tenue des fils). Chaque fibre est elle-même composée de microfibrilles, torsadées ou non, qui sont composées de macromolécules (voir la figure 2). Par exemple, le polymère du coton et du lin est la cellulose, composée par un enchaînement de molécules de glucose ; la différence entre les deux tient à la torsion des microfibrilles : torsadées dans le coton, elles sont parallèles dans le lin.

Enfin les macromolécules des microfibrilles forment des zones de polymère alternativement amorphes et cristallines : dans les zones cristallines, les macromolécules sont parallèles ; à l'extérieur de ces zones, encore nommées cristallites, les molécules sont désordonnées.

Les zones cristallines ne sont pas solubles dans l'eau, tandis que les zones amorphes le sont : les molécules étant désordonnées, peu de liaisons physiques s'établissent entre elles. Pour les dissoudre, on doit rompre peu de

liaisons. Ainsi, ce sont les zones cristallines qui structurent le matériau quand il est plongé dans les bains de teinture ; l'hydratation des zones amorphes provoque seulement un gonflement de la fibre.

Au total, chaque microfibrille est comme une ficelle dont les fibres seraient alternativement collées avec de la colle forte et avec de la colle à papier peint : dès qu'on la mouille, la «ficelle» devient pâteuse sur les sections «collées à la colle à papier peint», et elle se déforme. Nous reviendrons à cette structure particulière quand nous examinerons l'infroissabilité des tissus.

Les zones cristallines structurent les ficelles, mais, en solution, l'eau (et certaines des molécules qui y sont éventuellement dissoutes) diffuse jusqu'au cœur du matériau le long des joints entre les zones cristallines. Ce comportement caractéristique des matériaux polymères est exacerbé dans le cas des fibres textiles par le parallélisme et l'orientation des macromolécules (une fibre est filiforme). Dès que l'eau et les macromolécules en zone amorphe forment un «gel», le colorant peut diffuser dans la fibre, s'il est soluble ou si l'on peut le disperser dans l'eau.

Quelles molécules migrent-elles ainsi au cœur des fibres ? Aujourd'hui les chimistes ne cherchent plus à synthétiser de nouveaux colorants ; au contraire, ils suppriment des catalogues tous les colorants toxiques ou peu résistants au lavage ou à la lumière. Ainsi a disparu le célèbre rouge garance (voir *L'avènement des colorants synthétiques*, par Georges Bram et Nguyễn Trong Ahn, page 56), qui imposait l'usage d'un mordant contenant des métaux

lourds. En 1970, on traitait encore la laine avec des sels de chrome pour obtenir des teintures solides, et nombre de colorants étaient cancérogènes, mais les produits polluants ou dangereux sont aujourd'hui proscrits de tous les articles traités en Europe.

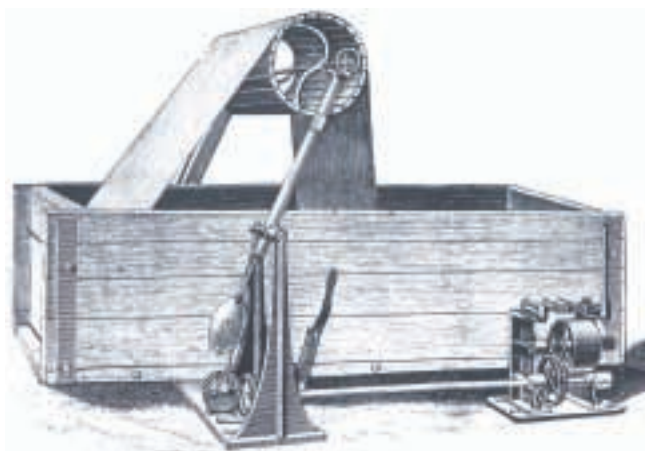
Parallèlement les spécialistes de l'ennoblissement désirent augmenter

le rendement de la teinture, c'est-à-dire la quantité de colorant qui se fixe par rapport à la quantité de colorant qui reste dans le bain : moins il reste de colorant dans le bain en fin d'opération, plus il y en a sur le tissu, et moins on pollue les rivières.

Comment obtenir un tel résultat ? Les physico-chimistes utilisent des

colorants ou des procédés tels que les interactions du colorant et de la fibre soient plus fortes que celles du colorant et de l'eau. Examinons comment régler ces affinités.

Tout d'abord, on privilégie des colorants peu solubles dans l'eau en modifiant certains groupes chimiques liés au centre «chromophore», qui donne



1. INSTALLATIONS D'ENNOBLISSEMENT. La machine en haut à gauche est une «barque» de teinture (1885). À sa droite figure un vaporeur moderne et, en bas, une machine à mélanger les couleurs.

la couleur. Par exemple, les chimistes savent préparer à coût raisonnable trois colorants rouges d'une même famille : le CI 16011, le CI 15970 et le CI 16100 (voir la figure 6). Ces molécules diffèrent seulement par des groupes hydroxyle ($-OH$) et sulfonate ($-SO_3Na$), hydrophiles, et par des groupes méthyle ($-CH_3$), hydrophobes. À des températures et à des pH égaux (le pH mesure l'acidité du bain colorant), les fibres fixent dix pour cent de plus du premier

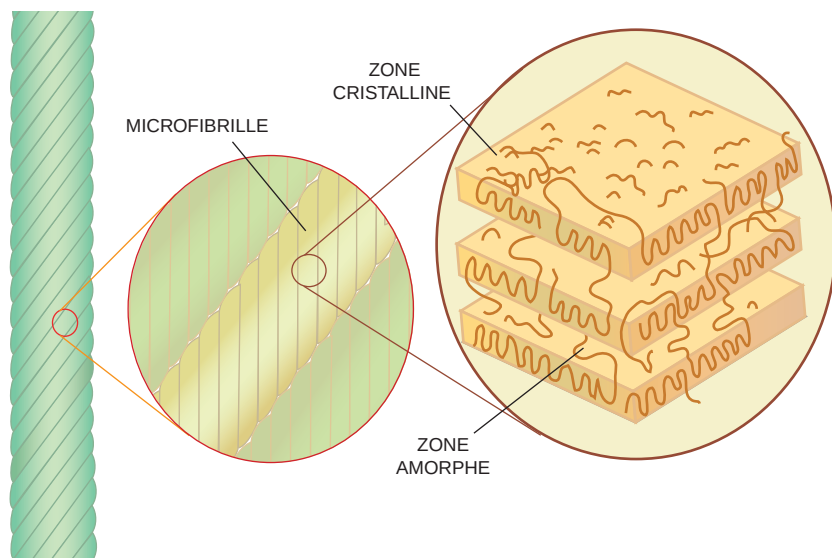
composé que du deuxième, et 50 pour cent de plus que du troisième : plus le colorant est hydrophobe, mieux il se fixe sur la fibre, et mieux il résiste au lavage (la couleur est peu modifiée).

Les colorants hydrophobes ont également l'intérêt de mieux satisfaire les législations sur la pollution imposées depuis 20 ans : plus un colorant est hydrophobe, plus le rendement de teinture est élevé, et moins la rivière est colorée. En revanche, plus le colorant

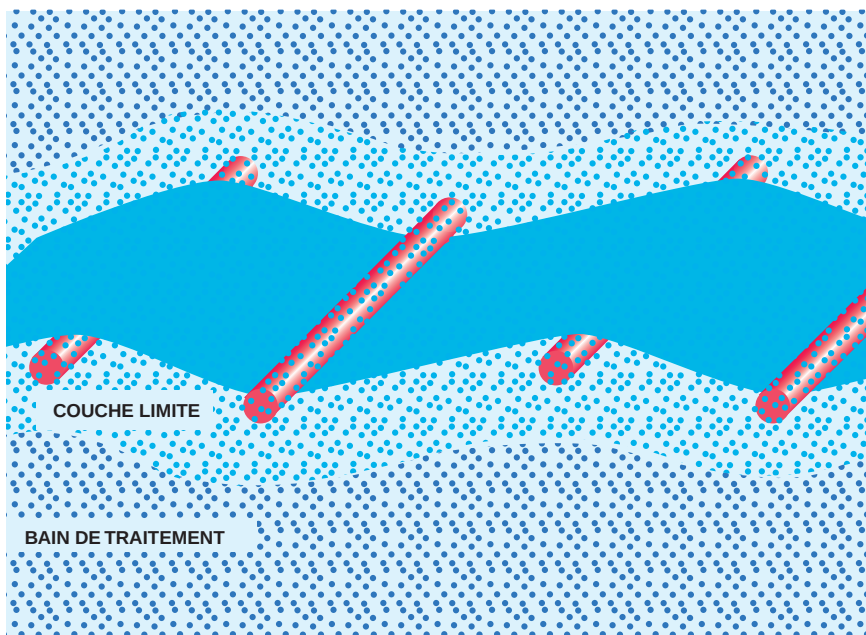
est hydrophobe, et plus le risque de mauvais unisson est grand : le colorant risque de ne pas se répartir également sur le tissu s'il se fixe de façon irréversible dès qu'il vient au contact de la surface ; comme la fibre n'est pas saturée en colorant, la teinte n'est pas uniforme. De surcroît, comme l'époque où l'eau était gratuite et l'énergie peu coûteuse est révolue, on économise l'eau. Enfin il existe une limite à l'hydrophobicité du colorant, qui est sa solubilité dans l'eau (quand il y est dissout et non en suspension). Ce problème est résolu par l'emploi de pompes doseuses, qui régularisent les concentrations en colorant dans le bain en cours de teinture (on dissolvait jadis tout le colorant au début du traitement, et le bain s'épuisait lentement, d'où des difficultés de reproduction des couleurs).

Les échanges entre le bain et le tissu

Il y a encore 30 ans, on teignait les tissus en les immergeant dans de grandes cuves où l'on agitait une solution du colorant. Toutefois le tissu n'entrait ainsi en contact qu'avec la couche de liquide directement adjacente (voir la figure 3). On a compris que, pour teindre

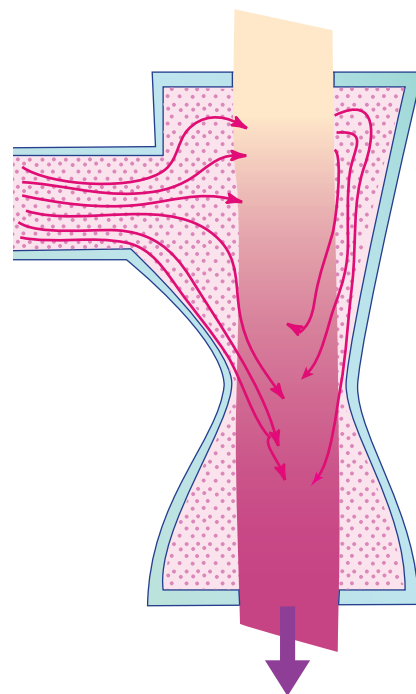


2. LES FIBRES sont composées par association de microfibrilles, lesquelles sont des alternances de zones où les macromolécules sont désordonnées (zones amorphes) et de zones cristallines où les macromolécules sont régulièrement arrangées (cet arrangement est grossi à droite).



3. DANS UNE SOLUTION d'un colorant, seul le colorant présent dans la couche limite, au contact immédiat du tissu, diffuse dans le tissu et le colore (à gauche). Pour que tout le colorant du bain participe à la teinture, on suce la solution colorante à travers le tissu

ou l'on fait passer le tissu (bande verticale, à droite) et la solution colorante dans un tuyau rétréci : la solution est alors plaquée contre le tissu, parce que la pression du liquide est réduite dans la zone rétrécie, où le liquide est accéléré au voisinage du tissu.



rapidement, on devait éviter cette «couche limite». De nombreuses techniques ont été inventées, tels le suçage du bain à travers le tissu ou le «jet» : on fait passer le tissu et la solution colorante dans un conduit rétréci ; l'accélération du liquide s'accompagne d'une réduction de la pression au voisinage du tissu – c'est la loi de Poiseuille – qui plaque la solution colorante contre le tissu.

On maîtrise alors la cinétique d'échange entre le colorant dans le bain et le colorant sur le tissu en réglant la circulation des fluides et les paramètres chimiques de l'opération. Ainsi, la température des bains détermine le coefficient de diffusion : à haute température, les molécules sont plus rapides et, donc, migrent plus vite entre les fibres et à l'intérieur d'elles.

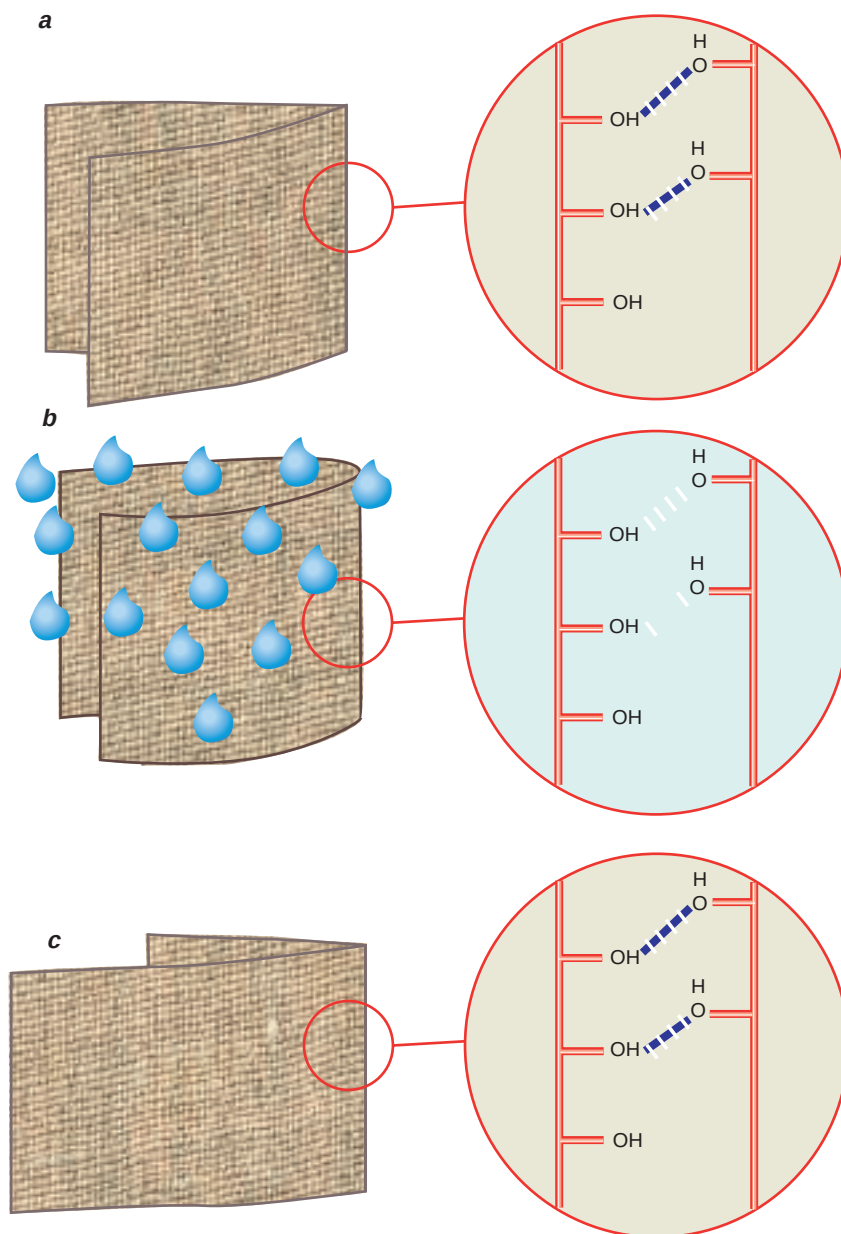
Toutefois la fixation du colorant sur la fibre correspond à la création de liaisons chimiques «hydrophobes» : l'énergie des molécules de colorant est inférieure quand ces molécules sont au contact du tissu que quand elles sont en solution dans le bain colorant. De ce fait, l'établissement des liaisons hydrophobes s'accompagne d'une libération de chaleur. Cette dernière est gênante, car elle réduit la quantité de colorant sur le tissu conformément au principe énoncé par le chimiste français Henry Le Chatelier : lorsqu'un système est en équilibre stable, toute modification de ses paramètres provoque un déplacement de l'équilibre qui s'oppose à la modification.

Par conséquent, si l'on chauffe une solution colorante, le système s'adapte de telle façon que l'échauffement soit réduit : moins de colorant se fixe. Pour colorer rapidement, on doit chauffer, mais pour colorer beaucoup, on doit ne pas trop chauffer.

Freins et accélérateurs de teinture

La mise au point d'agents d'unisson impose ainsi la prise en compte de nombreux phénomènes simultanés. Examinons, par exemple, la coloration de la laine par un colorant anionique. Un tel colorant a une molécule formée d'un gros groupe colorant négativement chargé et d'un petit ion positif. Par exemple, certains centres chromophores sont sulfonés, c'est-à-dire qu'ils sont liés à un groupe $-\text{SO}_3\text{Na}$, lequel se dissocie

en $-\text{SO}_3^-$ et Na^+ quand le solvant le permet (c'est le cas de l'eau). Or la laine porte des groupes amine $-\text{NH}_2$, qui, en milieu acide, se transforment en groupes chargés ammonium $-\text{NH}_3^+$, auxquels se lie fortement la partie négativement chargée du colorant. Pour ralentir la fixation du colorant et obtenir un meilleur unisson, on ajoute dans le bain de teinture un sel, tel le sulfate de sodium : beaucoup plus petit que le colorant, l'ion sulfate SO_4^{2-} se fixe sur les groupes ammonium de la laine beaucoup plus rapidement que le colorant (voir la figure 5).



4. LES PLIS DES TISSUS sont dus à l'établissement de liaisons hydrogène entre macromolécules voisines (a). Quand de tels tissus sont mouillés (b), ces liaisons sont rompues, puis rétablies au séchage, en d'autres sites (c). On évite ces modifications en saturant les groupes susceptibles d'établir des liaisons hydrogène.

Ce moyen n'est pas une panacée, car les composés peu solubles précipitent quand les solutions contiennent beaucoup d'ions : les molécules d'eau s'y lient alors plus facilement qu'aux molécules peu solubles. De ce fait, la réduction de solubilité provoquée par le sulfate de sodium augmente la fixation du colorant sur les fibres.

On peut aussi modifier l'affinité du colorant pour la fibre en modifiant l'acidité du bain : la forme acide du colorant est moins soluble dans l'eau que le sel ; en outre, l'ajout d'acide augmente le nombre de groupes ammonium sur la laine, ce qui augmente la vitesse de coloration.

Enfin l'exposé du problème serait incomplet si l'on omettait de mentionner que la laine porte également des groupes acide carboxylique $-COOH$ qui, pouvant se charger négativement, compliquent la tâche de l'ennoblesseur. Au total, les chimistes disposent de plusieurs freins et accélérateurs avec lesquels ils maîtrisent la vitesse de teinture.

Ils savent également que la réaction ne doit pas être trop rapide : si elle l'était, le colorant se fixerait d'abord sur certaines zones du tissu, de sorte que le bain s'appauvrirait en colorant ; les derniers mètres de tissu seraient blancs (ce défaut se nomme le « queutage »). On suppose que, dans 10 ou 20 ans, les machines de teinture seront couplées à un spectrophotomètre, qui mesurera la teinte des tissus et des bains, afin de régler les vitesses d'échange ; aujourd'hui, le coloriste joue sur des vitesses de chauffage et des ajouts progressifs des produits auxiliaires que nous avons mentionnés.

Enfin les chimistes explorent les particularités chimiques des fibres pour optimiser la fixation des colorants. Par exemple, à Mulhouse, nous étudions les fibres polyamides, où des enchaînements de groupes hydrophobes $-CH_2-$ alternent avec quelques groupes hydrophiles amides $(-C(O)NH-)$. Un colorant tel qu'une anthraquinone aminée, c'est-à-dire une molécule qui porte une partie hydrophobe et un groupe amine $(-NH_2)$, peut se fixer de deux façons différentes sur la fibre : soit sa partie hydrophobe vient se lier par des liaisons faibles sur les segments hydrophobes de la fibre, soit le groupe amine du colorant se lie aux groupes amides.

Le mécanisme privilégié dépend de la structure des fibres : si les parties cristallines sont nombreuses, la fixation du colorant se fait surtout par les groupes hydrophobes, mais si les fibres sont amorphes, les groupes amides des fibres sont exposés, et les fixations se font par les groupes amine (en pratique, on règle

la cristallinité des fibres au filage) ; les colorations obtenues dans les deux cas sont différentes. D'où la nécessité d'une très bonne maîtrise de la production, afin d'avoir une fibre de structure bien reproductible.

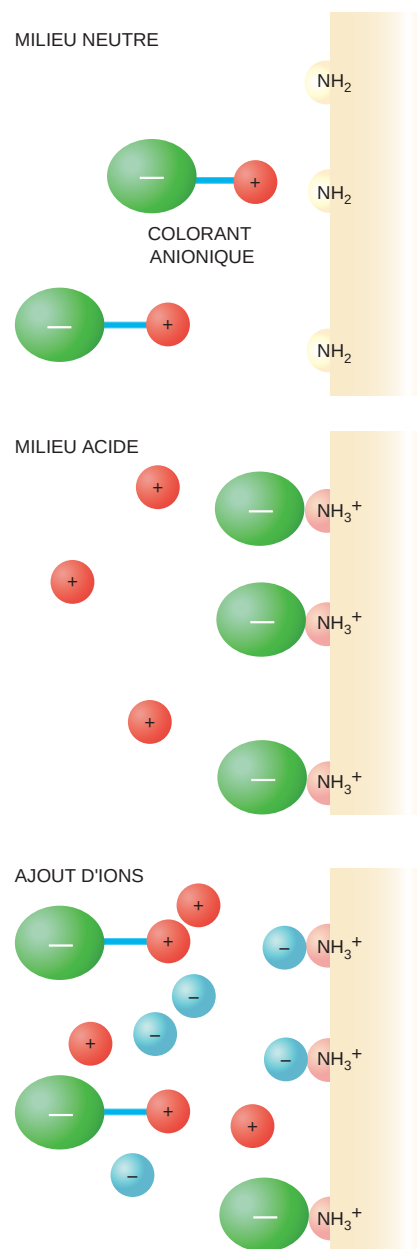
Textiles « intelligents »

Après teinture, la couleur désirée est éventuellement obtenue, mais peut-on faire mieux ? Comment rendre les chemises infroissables, par exemple ? Les textiles composés de certaines fibres synthétiques le sont, mais leur contact n'est pas encore agréable.

Considérons le coton. Les zones amorphes de ce polymère du glucose sont constituées par des macromolécules mal organisées, liées par des liaisons hydrogène. Dans l'eau, ces zones se dissolvent, et, quand un pli se forme, les liaisons hydrogène qui s'établissent au séchage figent le pli (voir la figure 4).

Le chimiste a la tentation d'éviter les plis en faisant réagir sur les groupes hydroxyle $(-OH)$ qui assurent les liaisons hydrogène un composé qui, lui, n'établit pas de liaisons hydrogène. Toutefois, le coton ainsi obtenu est alors hydrophobe : il sèche plus vite, mais il se lie davantage aux graisses, et son toucher est modifié. On a longtemps réalisé cette opération avec du formaldéhyde, ou formol $(HCHO)$, qui réagit avec les groupes hydroxyle pour former des groupes $-O-CH_2OH$, lesquels réagissent avec d'autres groupes hydroxyle ; on substitue ainsi aux groupes hydroxyles des groupes organiques hydrophobes qui, eux, ne forment pas de liaisons rompues dans l'eau. Aujourd'hui on utilise des produits plus efficaces et moins toxiques, tels des acides polycarboxyliques (avec plusieurs groupes $-COOH$). Il reste à améliorer le toucher des tissus ainsi traités.

La cellulose qui devient infroissable est également irrétrécissable. Pourquoi la cellulose naturelle rétrécit-elle au lavage ? La molécule, nous l'avons vu, s'organise en zones cristallines et en zones amorphes. Lorsqu'elle est mouillée, on peut tirer sur les zones amorphes ; quand on sèche le tissu, on bloque le système de macromolécules, mais sous tension. Quand on le mouille à nouveau, surtout dans les machines à laver, les macromolécules reprennent une configuration repliée, et le matériau rétrécit. Pour éviter ce phénomène, on



5. UN COLORANT IONIQUE, c'est-à-dire dont le groupe colorant peut se détacher d'un ion, teinte différemment les fibres selon la concentration en ions présents dans le milieu. En réglant cette concentration, on peut ainsi modifier la force colorante d'une teinture. On voit ici la fixation d'un même colorant ionique à de la laine en milieu neutre (en haut), en milieu acide (au milieu) et dans une solution où l'on a ajouté des ions (en bas). Ces derniers ont remplacé les colorants sur les fibres.

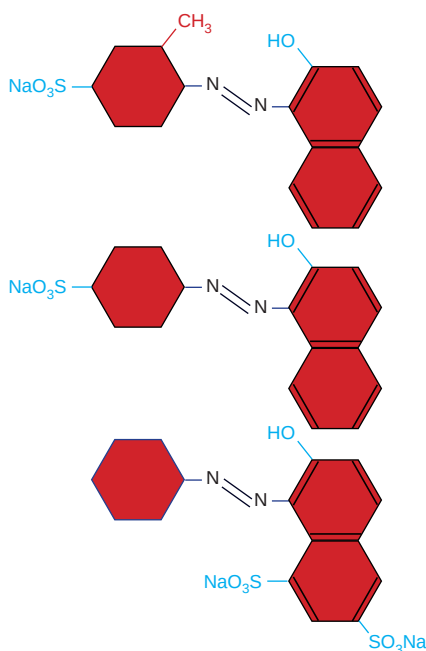
supprime les liaisons qui se rompent dans l'eau, de sorte que les macromolécules ne glissent plus les unes par rapport aux autres.

De même, par cette technique, on peut fixer une forme, tel un pli de pantalon. En pratique, on mouille le tissu afin de faire gonfler les zones amorphes. Puis, lorsque les zones amorphes sont mises à la forme voulue sous une presse à repasser, on réalise une réaction chimique. Elle est irréversible.

Cette technique d'apprêt sur le coton n'est qu'un exemple parmi cent autres. Modifier le toucher, le brillant, le comportement au feu, à la moisissure, à la lumière, etc. impose des transformations physico-chimiques. Ces traitements doivent pouvoir se combiner : on veut souvent produire un tissu qui soit à la fois ignifuge, infroissable et antitache.

Comment conférer cette dernière propriété? En évitant que les corps gras ne mouillent le tissu, c'est-à-dire ne s'étalent et ne pénètrent entre les fibres. Contrairement à la teinture, on doit ici traiter les fibres en surface. Pour empêcher le mouillage par des corps gras, une bonne solution consiste à disposer à la surface des textiles des produits ayant une énergie de surface très faible. L'effet est analogue à celui qui est mis en œuvre dans les poêles anti-adhésives : on obtient celles-ci en frittant du polytétrafluoréthylène (PTFE, ou Téflon) en poudre. Le PTFE est une substance dont l'énergie de surface est inférieure à celle des corps gras, de sorte qu'ils ne la mouillent pas. Cependant cette substance n'est pas directement applicable sur les tissus : lors du frittage, indispensable à la constitution des fibres, elle transformerait complètement le toucher du textile.

Les ennoblisseurs ont trouvé un apprêt antitache différent : ils utilisent de grosses molécules qui restent en surface, apportant des groupes chimiques qui confèrent au tissu les propriétés du PTFE. Par exemple, une longue molécule où tous les atomes de carbone sont liés à des atomes de fluor, à l'exception d'un seul, qui porte un groupe acide carboxylique ($-\text{COOH}$), s'adsorbe à la surface du coton par le groupe acide ; le tissu ne se mouille alors plus, parce qu'il ne présente à son environnement que des groupes fluorés hydrophobes.



6. CES TROIS MOLÉCULES ont une structure colorante commune, mais les groupes qui y sont greffés donnent des propriétés différentes d'adhérence aux fibres. Les groupes hydroxyle ($-\text{OH}$) et sulfonate ($-\text{SO}_3\text{Na}$) sont hydrophiles, tandis que les groupes méthyle ($-\text{CH}_3$) sont hydrophobes. En modifiant ainsi la structure chimique des colorants, on règle leur affinité pour les divers tissus.

L'application d'un traitement antitache impose d'abord de bien choisir l'agent de dispersion de l'agent antimouillant. Cet agent n'étant pas soluble dans l'eau, on doit employer conjointement des molécules tensioactives. Cependant, si ces molécules tensioactives restent sur le tissu, après le traitement, elles risquent de favoriser le mouillage du tissu par l'huile. On doit donc choisir un tensioactif qui puisse s'évaporer avec l'eau, tel le butanol (un alcool dérivé du butane).

Remarquons, de surcroît, que si l'ennoblissement est une science compliquée, la lessive devrait l'être aussi :

lorsque nous lavons une nappe traitée antitache, les adoucissants risquent de détruire l'effet du traitement antitache. En effet, certains adoucissants sont des ammonium quaternaire alkylé, c'est-à-dire des molécules composées d'un atome d'azote chargé positivement, lié à un atome d'hydrogène et à deux chaînes hydrocarbonées. L'atome d'azote s'adsorbe sur le coton qui présente alors des chaînes hydrocarbonées hydrophobes, sur lesquelles les corps hydrophiles glissent. Toutefois le mouillage par les corps gras est alors favorisé, ce qui détruit l'effet du traitement antitache. La formulation des lessives est donc compliquée par les ennoblissements demandés par les utilisateurs.

Dans les années 1950 et 1960, les traitements des tissus étaient quasiment limités à la teinture, et les usines avaient un aspect archaïque : grosses cuves d'eau fumantes, rejets aqueux et atmosphériques abondants. On ne parlait d'ailleurs pas d'ennoblissement, mais de manutention. Le personnel était surtout choisi pour son expérience, et les conducteurs de machine opéraient à l'intuition : ils savaient que, si la bonne couleur n'était pas obtenue, ils devaient ajouter du sel ou de l'acide (qu'on ne dosait pas). Les traitements n'étaient pas reproductibles.

Aujourd'hui on ne travaille plus sur stock, et les traitements doivent être reproductibles. En outre, l'industrie textile a également voulu améliorer le rôle du textile, pour l'adapter mieux à ses fonctions. La couleur (qui doit être plus résistante que par le passé) ne suffit plus ; on pratique des traitements beaucoup plus complexes, mais à des prix qui ne doivent pas augmenter. Jamais la recherche en physico-chimie fondamentale n'a été aussi nécessaire.

Paul VIALIER est professeur de chimie à l'École nationale supérieure des industries textiles de Mulhouse.

M. PETER et H.K. ROUETTE, *Grundlagen der Textilveredlung*, Deutscher Fachverlag, 1989.

Giles Laboratory Course in Dyeing, Monographie de la Society of Dyers and Colourists, Perkin House - Bradford, England, 1989.

P. VIALIER, *Energy Uses in the Textile*

Finishing Industry, Comett-Eurotex, Guimaraes, 1990.

P. VIALIER, *Heat Transfers in the Textile Finishing Industry*, Comett-Eurotex, Guimaraes, 1991.

G. FISCUS et D. GRUNEWALD, *Ennoblement Textile*, Guide complet, Éditions High Tex. BP 5 - Sausheim, 1993.

P. VIALIER et C. JORDAN, *Teinture à la continue : le queutage des pièces*, in *L'industrie textile*, n° 1305, pp. 1-3, janvier 1999.

Du crustacé au tissu

ALAIN DOMARD

On utilise la chitine de la carapace des crustacés pour confectionner des tissus utiles en médecine et pour ennoblir des textiles spéciaux.

Les organismes vivants fabriquent d'innombrables molécules qui intéressent l'industrie chimique : la cellulose des végétaux est utilisée dans l'industrie du papier et dans l'industrie textile (pour la confection du coton, par exemple) ; l'amidon des céréales ou des tubercules est le principal constituant des féculs et des farines alimentaires, et on l'utilise aussi pour la fabrication d'emballages ou de colles ; et nombre de molécules biologiques sont les principes actifs des médicaments.

Aujourd'hui, l'industrie textile s'intéresse à une molécule abondante dans les organismes vivants : la chitine. On estime qu'il s'en synthétise 10 à 100 milliards de tonnes par an : la molécule constitue la structure du squelette externe des crustacés et des insectes, et c'est un composant majeur de la matière fibreuse de la paroi cellulaire de champignons, d'algues, etc. En revanche, elle est totalement absente de tous les végétaux terrestres ou des animaux supérieurs (mammifères, poissons, oiseaux...).

La chitine fut découverte en 1811 par le chimiste français Henry Braconnot (1780-1855), alors qu'il étudiait la composition chimique des champignons supérieurs au Jardin botanique de Nancy, dont il était le directeur. Cette découverte, antérieure de 30 ans à celle de la cellulose, fait de la chitine le polysaccharide (ou « sucre » complexe) le plus anciennement connu. En 1823, un deuxième Français, A. Odier lui donna son nom de chitine, du grec *chitos*, qui signifie tunique ou enveloppe. Un dérivé de la chitine, le chitosane, très rare dans la biomasse (on ne le trouve que chez certains champignons ou certaines levures), fut découvert en 1859 par un troisième chimiste français, Claude Rouget, qui traitait la

chitine par de la potasse concentrée et chaude ; il obtenait un résidu qui, contrairement à la chitine, était soluble dans les acides dilués.

Quel que soit l'organisme qui synthétise la chitine, celle-ci, comme la cellulose, est toujours produite sous forme de fibres. D'où la question évidente : la chitine et le chitosane pourraient-ils également servir à la réalisation de fibres textiles ?

À l'état natif, la chitine est souvent accompagnée d'une proportion notable de matières minérales et de protéines : aussi ne peut-on pas l'utiliser directement pour des applications textiles. Nous verrons que les

particularités chimiques de la chitine et du chitosane, ainsi que le type de matières premières dont on les extrait, confinent aujourd'hui les fibres à base de chitine ou de chitosane à des usages spéciaux : le coût élevé de la chitine et du chitosane, par rapport à la cellulose, limite leurs applications à des secteurs à haute valeur ajoutée.

Toutefois, les cours de ces polymères n'ont cessé de décroître au cours des 20 dernières années et pourraient, dans les conditions actuelles de production, se stabiliser à environ 40 francs par kilogramme pour le chitosane. De surcroît, les propriétés biologiques de ces molécules en font des constituants de choix pour la réalisation de textiles utiles en médecine. L'ère des textiles à base de chitine ne fait que commencer.

Une valorisation de déchets

Les cuticules du zooplancton (notamment les petites crevettes qui constituent le krill) sont la source la plus importante de chitine. Toutefois la pêche de ces organismes minuscules (quelques millimètres de longueur) est trop difficile pour qu'on puisse utiliser industriellement leur chitine. On valorise plutôt les déchets des conserveries de crustacés (carapaces de crevettes ou de crabes), où la concentration en chitine est comprise entre 8 et 33 pour cent.

Comme dans les industries qui récupèrent la cellulose du bois, on élimine d'abord les composants minéraux et organiques qui accompagnent la molécule : on dissout la partie minérale (essentiellement du carbonate de calcium) à l'aide d'acide chlorhydrique, puis on attaque le produit à la soude en chauffant légèrement afin d'éliminer les protéines.



1. LE CHIMISTE HENRY BRACONNOT (1782-1855), qui dirigeait le Jardin botanique de Nancy, découvrit la chitine en 1811.