

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.

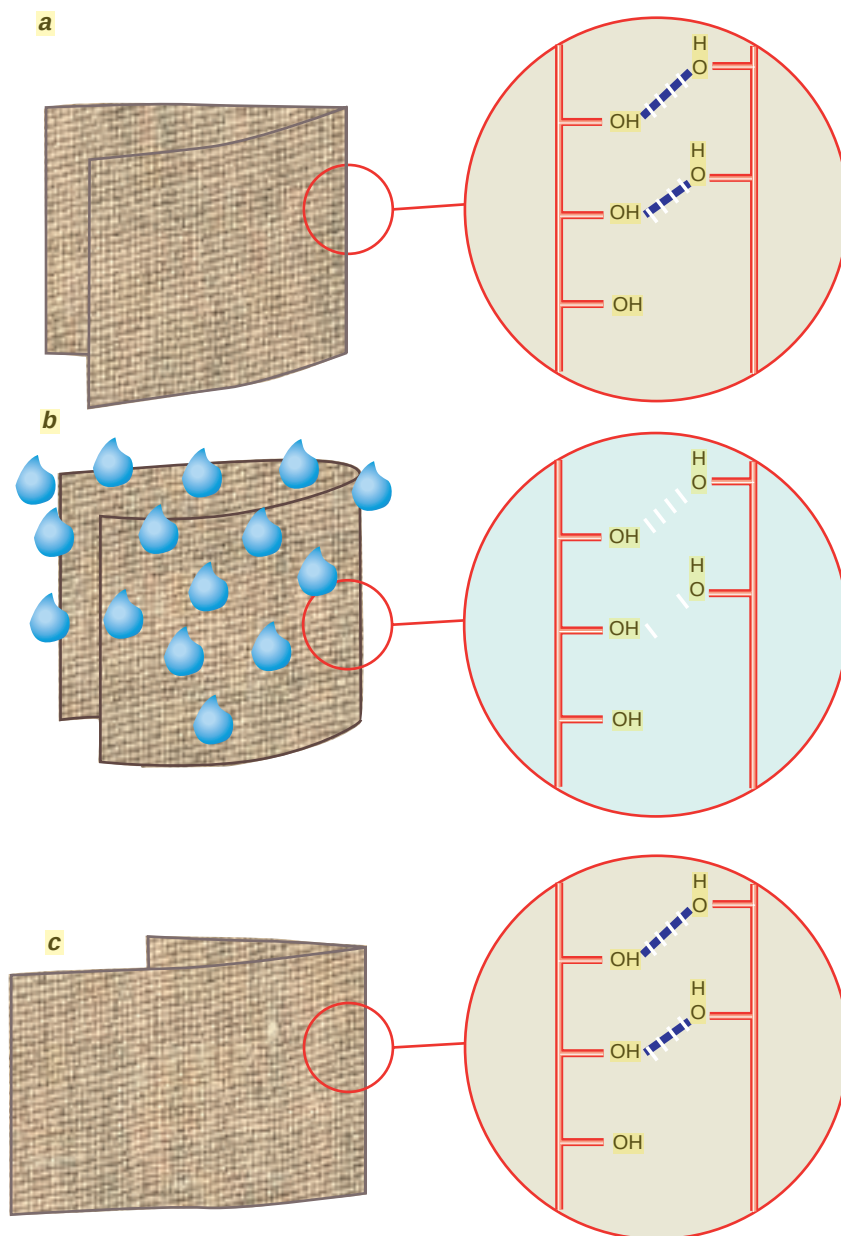
Toutefois la fixation du colorant sur la fibre correspond à la création de liaisons chimiques «hydrophobes» : l'énergie des molécules de colorant est inférieure quand ces molécules sont au contact du tissu que quand elles sont en solution dans le bain colorant. De ce fait, l'établissement des liaisons 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.

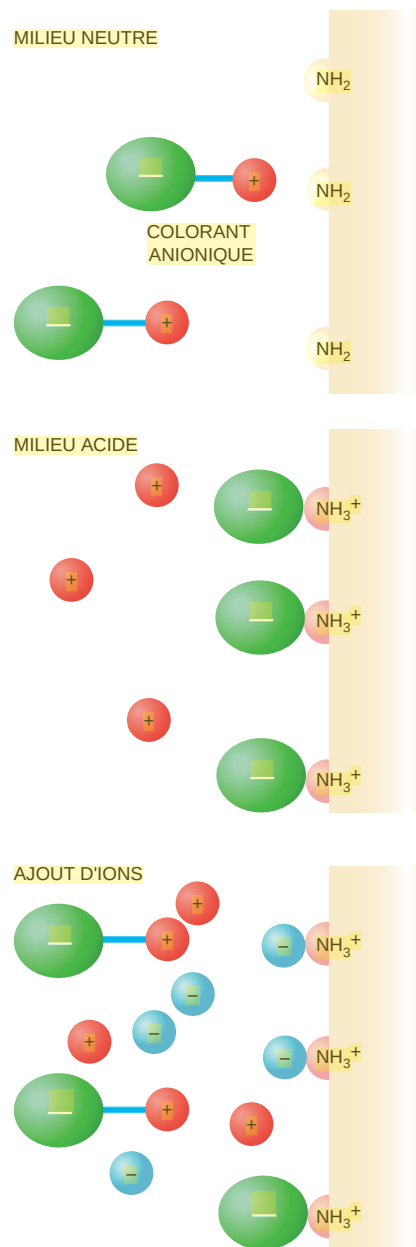
On peut aussi modifier l'affinité du colorant pour la fibre en modifiant l'acidité du bain : la forme acide du colorant est moins soluble dans l'eau que le sel ; en outre, l'ajout d'acide augmente le nombre de groupes ammonium sur la laine, ce qui augmente la vitesse de coloration.

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



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.

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

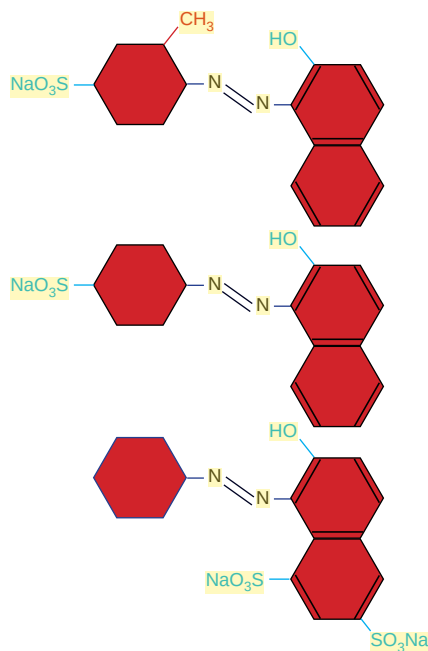
supprime les liaisons qui se rompent dans l'eau, de sorte que les macromolécules ne glissent plus les unes par rapport aux autres.

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.