

MINISTERE DE L'INDUSTRIE ET DE L'ENERGIE
Institut National des Industries Manufacturières
BOUMERDES

THESE DE MAGISTER

En Génie Industriel

Option : Chimie Textile

Par: Fatih ZRARI

Thème:

Étude de l'influence des paramètres technologiques sur la fixation et la reproduction des nuances modes à partir des mélanges de colorants dispersés et réactifs selon le procédé de teinture thermosol des tissus mixtes coton/polyester.

Scoutenu le: 27 Septembre 1995

Devant la commission d'examen:

Président	Mr M.S ZAOUI Maître de Conférence	INIM - Boumerdes
Rapporteur	Mr M. MAALEM Chargé de cours	INIM - Boumerdes
Examineurs	Mr M. KENOUNI Chargé de cours	INIM - Boumerdes
	Mr K. HAMOUDI Chargé de cours	INHC - Boumerdes
	Mr M. LITIM Chargé de cours	INIM - Boumerdes

1-147

MINISTERE DE L'INDUSTRIE ET DE L'ENERGIE
Institut National des Industries Manufacturières
BOUMERDES

TH - 67

THESE DE MAGISTER

En Génie Industriel

Option : Chimie Textile

Par: Fatih ZRARI

3555-01

Thème:

Etude de l'influence des paramètres technologiques sur la fixation et la reproduction des nuances modes à partir des mélanges de colorants dispersés et réactifs selon le procédé de teinture thermosol des tissus mixtes coton/polyester.

Soutenu le: 27 Septembre 1995

Devant la commission d'examen:

Président	Mr M.S ZAOUI Maître de Conférence	INIM - Boumerdes
Rapporteur	Mr M. MAALEM Chargé de cours	INIM - Boumerdes
Examineurs	Mr M. KENOUNI Chargé de cours	INIM - Boumerdes
	Mr K. HAMOUDI Chargé de cours	INHC - Boumerdes
	Mr M. LITIM Chargé de cours	INIM - Boumerdes

A-147

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée dans le laboratoire de l'Institut National des Industries Manufacturières, dirigée par Messieurs R. REJEVSKY Maître de Conférence et M. MAALEM Chargé de cours. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour leurs encouragements et leurs conseils qui m'ont permis de mener cette thèse à son terme.

Que Monsieur M. S. ZAOUÏ Maître de Conférence, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Messieurs M. KENOUNI, K. HAMOUDI, M. LITIM, Chargés de cours m'ont fait le grand honneur d'examiner mon travail. Qu'ils trouvent ici mes remerciements les plus sincères.

Je tiens également à remercier Monsieur M. AHMED NACER pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée en réalisant le programme informatique.

Il m'est agréable de remercier tout particulièrement Messieurs B. ZERGOUAD, Ali BOUTICHE, M. MAÏZA, A. MAZOUZ et Mlle A. ARAR pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée et pour le climat d'amitié qu'ils ont su créer autour de moi.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Y. OUSLIMANI, Directeur de notre Institut pour les aides à tous les niveaux qu'il a bien voulu m'apporter et faciliter le bon déroulement de mon travail.

Je remercie également Mme H. OUSLIMANI pour la documentation précieuse mise à ma disposition.

Mes vifs remerciements s'adressent également aux responsables de l'Unité de peinture ENAP de LAKHDARIA qui m'ont accepté au sein de leur laboratoire pour l'analyse des échantillons.

J'ai apprécié l'aide que le Complexe SOITEX de TLEMCEM m'a apportée pour les colorants, produits chimiques et tissus mis à ma disposition. Je remercie particulièrement Messieurs TAÏBI et IMAGHAZENE.

Enfin, je ne saurais conclure sans exprimer mes sincères remerciements à toutes les amies et toutes les personnes de l'Institut m'ayant aidé de près ou de loin à la finalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction.....	01
I. Synthèse bibliographique.....	03
I.1 Technologie de teinture du polyester avec les colorants dispersés.....	04
I.1.1 Méthodes de teinture avec les colorants dispersés.....	05
I.1.2 Mécanisme de diffusion des colorants dispersés dans la fibre de polyester.....	06
I.2 Technologie de teinture de la cellulose avec les colorants réactifs.....	10
I.2.1 Méthode de teinture avec les colorants réactifs.....	12
I.2.2 Fixation des colorants réactifs sur la cellulose.....	15
I.3 Méthode thermosol.....	16
I.3.1 Méthode thermosol en bain unique et une seule phase.....	18
I.3.1.1 Foulardage.....	19
I.3.1.2 Préséchage - séchage.....	20
I.3.1.3 Thermofixation.....	22
Partie expérimentale	
II. Matériaux et méthodes d'essais.....	24
II.1 Matériaux utilisés.....	24
II.2 Equipements utilisés.....	29
II.3 Méthodes d'essais.....	31
II.3.1 Méthodes de teinture des tissus de coton, polyester et mixte.....	31
II.3.2 Détermination de la quantité de colorant fixé.....	32

II.3.3 Méthodes de teinture du tissu mixte avec la combinaison des colorants dispersés et réactifs.....	33
II.3.4 Analyse des échantillons sur spectrophotomètre.....	34
II.3.5 Détermination du T.C.D.....	34
II.3.6 Détermination du rétrécissement.....	35
II.3.7 Détermination de la tenacité.....	35
III. Comportement des colorants dispersés et réactifs pendant le traitement thermique.....	36
III.1 Comportement des colorants dispersés sur tissu de polyester.....	36
III.2 Comportement des colorants dispersés sur tissu mixte.....	40
III.3 Comportement des colorants réactifs sur tissu de coton.....	45
IV. Combinabilité des colorants et détermination des concentrations dans le mélange.....	49
IV.1 Détermination des courbes de réflectances et des coefficients K/S.....	49
IV.1.1 Détermination des courbes de réflectance.....	49
IV.1.2 Détermination des coefficients K/S.....	59
IV.2 Calcul des concentrations dans un bain de teinture pour la reproduction de la nuance.....	62
V. Influence du traitement thermique sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques de la fibre de polyester.....	71
V.1 Influence de la température et du temps de thermofixation sur le T.C.D du polyester.....	72
V.2 Influence de la température de thermofixation sur le rétrécissement.....	76
V.3 Influence de la température de thermofixation sur la tenacité.....	78
Conclusion.....	80
Bibliographie.....	82
Annexes	

INTRODUCTION

Introduction

Les besoins sans cesse croissants en textile dus à l'évolution démographique et à l'amélioration du niveau de vie de la population, ne sauraient être satisfaits par les seuls textiles naturels dont la production d'origine agricole reste limitée.

L'écart prévisible entre les besoins futurs et la production actuelle ne pourra être comblé que par un accroissement de la production des textiles chimiques, vu que celle de la laine et du coton reste stable ou ne subisse qu'un léger accroissement.

Les rythmes de croissance des productions respectives des textiles naturels et chimiques sont sans commune mesure. Depuis 1900 la production annuelle du coton a été multipliée par 4, celle de la laine par 2,1 alors que celle des textiles chimiques l'a été par 10,000 [1].

La variété des fibres actuellement commercialisées, la perfectibilité des textiles chimiques, la diversité de leurs applications, l'extension des demandes de la clientèle et l'interaction des facteurs économiques agissent dans le sens d'un développement continu des mélanges de matières textiles.

Les textiles naturels et les textiles chimiques ne sont pas concurrents; bien au contraire ils sont complémentaires. En mélangeant ces fibres on obtient un tissu doté de nouvelles propriétés intéressantes pour le consommateur (meilleur entretien, tendance moindre à la froissabilité etc...).

Actuellement les mélanges les plus répandus sont les mélanges de polyester et de fibres cellulosiques. De ce fait, l'ennoblisser se heurte à des difficultés pour teindre ces tissus mixtes, il a donc recours aux mélanges de deux classes de colorants.

Pour rationaliser les opérations de teinture, le choix du procédé Thermosol en bain unique et une seule phase avec les colorants réactifs et dispersés, constitue de loin la méthode la plus économique pour teindre les tissus de ce genre.

Eu égard à l'importance considérable que connaît ce procédé dans le monde entier et en particulier en Algérie, il convient d'accorder une attention particulière à son optimisation.

Les paramètres de température et la durée de thermosolage sont d'une importance décisive pour le résultat de la teinture, notamment dans la combinabilité des colorants réactifs et dispersés.

Cependant, ces paramètres ne sont pas optimisés dans l'industrie algérienne, ce qui engendre les problèmes suivants:

- la mauvaise fixation des colorants, d'où une faible solidité de la teinture aux différentes actions physico-chimiques, et en particulier au mouillé,

- les difficultés de reproduction des nuances, en particulier pour les mélanges de colorants,

- l'insatisfaction de la clientèle vis à vis des coloris de mode obtenus par une combinaison de plusieurs colorants.

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans ce contexte, en ce sens qu'il vise à décélérer l'origine des problèmes suscités et à contribuer à leurs résolutions par une optimisation des facteurs technologiques (température, temps de fixation, concentration de chaque colorant dans le mélange) afin de rationaliser la teinture d'un tissu mixte (coton-polyester) avec la combinaison des colorants mentionnés au préalable.

Le travail est présenté en cinq chapitres:

- Le premier chapitre concerne une analyse bibliographique sur le procédé thermosol (différentes étapes du procédé et les facteurs influant) ainsi que le mécanisme de teinture des colorants réactifs et dispersés,

- Dans un deuxième chapitre sont présentés les matériaux et les méthodes d'essais,

- Le comportement des colorants dispersés et réactifs sur les tissus appropriés sont analysés dans le troisième chapitre afin de mieux optimiser les paramètres de temps et la température de thermosolage,

- Le quatrième chapitre traite de la possibilité de combiner ces colorants sur le tissu mixte en tenant compte des paramètres technologiques (temps, température et concentration du colorant), en vue de la reproduction de la nuance désirée,

- Dans le cinquième chapitre, on a analysé l'influence du traitement thermique sur les propriétés physico-mécaniques du composant polyester.

CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Synthèse bibliographique

L'intérêt des mélanges de fibres est généralement d'additionner les avantages particuliers de chacun des constituants et de corriger leurs défauts. Dans certains cas, ils apportent une réduction du prix de revient de l'article. Les propriétés mécaniques des fibres synthétiques sont nettement supérieures à celles des fibres naturelles. Les polyesters améliorent la résistance à l'abrasion, le défroissement, la stabilité dimensionnelle et la tenue du pli, mais ils chargent facilement l'électricité statique.

Les fibres de coton possèdent une hygroscopicité élevée, un toucher très doux, très hygiéniques mais elles sont froissables, la solidité à la rupture n'est pas grande et le rétrécissement est considérable au cours du lavage répété. Mais ces fibres de polyester ne gonflent pas dans l'eau, à l'inverse des fibres naturelles qui sont hydrophiles.

Ce caractère hydrophobe des fibres synthétiques complique les procédés de teinture, surtout quand il s'agit de mélange des fibres, les une hydrophiles (coton) et les autres hydrophobes (polyester). Ces difficultés font que leurs traitements se déroulent dans des conditions très sévères.

L'offre actuelle en colorants pour la teinture des tissus mixtes est très variée. Le polyester est teint principalement avec les colorants dispersés mais pour les fibres cellulosiques, on a le choix entre les colorants de cuve, les colorants réactifs, les colorants au soufre et autres.

Les colorants de cuve associés aux colorants dispersés se sont assurés une place de choix. Vu la complexité de la technologie de teinture avec les colorants de cuve, on a vu récemment apparaître au premier plan, de façon accrue, des systèmes à base de colorants réactifs et colorants dispersés qui ont l'avantage d'être fixés sur les deux fibres au cours de la même opération de traitement thermique.

Le problème réside dans le choix adéquat des colorants ainsi qu'un respect du régime de teinture en particulier, la température et la durée de traitement thermique. Ce choix adéquat des colorants combinables nous permet de résoudre le problème de la reproduction des nuances "modes".

Dans ce sens la partie bibliographique présentée englobe une étude concise sur les mécanismes de teinture avec les colorants réactifs et dispersés ainsi que la méthode thermosol utilisée pour la teinture des tissus mixtes.

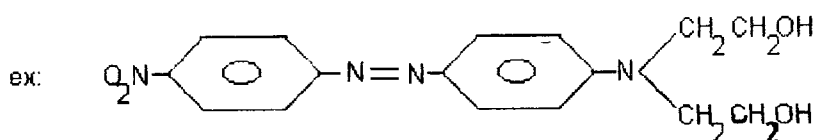
I.1 Technologie de teinture du Polyester avec les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont des substances organiques peu solubles dans l'eau, leurs solubilités à la température 25°C varie de 0,1 à 32 mg/l [2]. Cette solubilité est conditionnée par la présence dans leurs molécules des substituants fonctionnels tels que -N=N-, -NO₂, NH₂, -OH, -NHR.

En raison de leur caractère hydrophobe, ces colorants ont une affinité élevée pour les fibres synthétiques également hydrophobes.

Ces colorants se divisent en plusieurs groupes [3]:

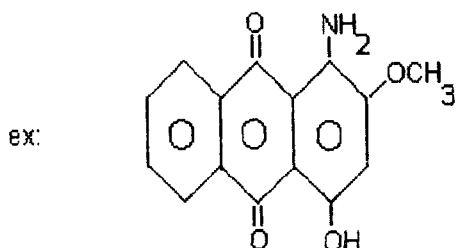
- Dérivées azoïques qui présentent 35%. La majorité de ce groupe sont des dérivés mono-azoïques.



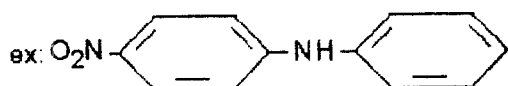
C.J colorant dispersés rouge 17.

Les liaisons azoïques sont dans certaines conditions relativement instables ce qui explique dans plusieurs cas la sensibilité des colorants à la réduction.

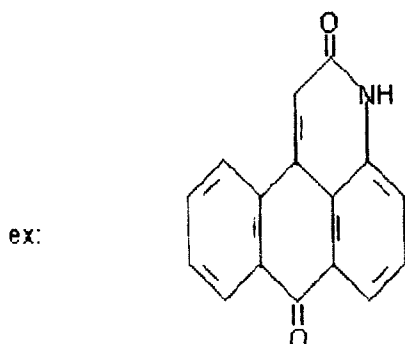
- Dérivés antraquinoniques qui présentent 27%. Ces colorants ont une structure beaucoup plus stable.



- Dérivés de nitro-diphénylamine (5%), ces colorants se trouvent surtout pour les nuances jaunes et oranges.



- Dérivés antrapiridinol



1.1.1 Méthodes de teinture du polyester avec les colorants dispersés.

Les fibres chimiques sont généralement très compactes. Pour assurer la diffusion des colorants à l'intérieur de ces fibres on peut faire la teinture à la température égale à 100°C; mais on n'obtient que des teintes très claires, c'est pour cette raison qu'en industrie, on utilise deux méthodes pour accélérer la diffusion du colorant au sein de la fibre:

- Les teintures avec les véhiculeurs (plastifiants),
- Les teintures à haute température.

1.1.1.1 Teinture avec les véhiculeurs

L'utilisation des véhiculeurs, accélère la teinture dans un milieu aqueux. En qualité d'agents véhiculeurs on distingue les agents aromatiques, les agents hydrocarbures et leurs dérivés halogènes.

Le rôle essentiel de ces produits est la plastification (par rapport à l'eau) de la fibre et la diminution de sa température de transition vitreuse (T_{TV}) [4], ce qui favorise la vitesse de teinture.

La valeur de diminution de la T_{TV} dépend de l'efficacité de l'action plastifiante de l'intensification et de sa concentration sur la fibre .

Cette méthode tend à disparaître à cause de la pollution de l'environnement.

1.1.1.2 Teinture à haute température

A une température supérieure à celle de la transition vitreuse, on observe un changement dans la structure physique de la fibre: les centres actifs deviennent accessibles aux colorants dispersés.

a) Teinture sous pression à la température $125 \div 135$ °C

Cette méthode ne peut pas être utilisée dans le cas de la teinture des tissus mixtes car elle demande un milieu faiblement acide ce qui est déconseillé pour les colorants réactifs car le milieu de fixation doit être alcalin.

b) Teinture par thermosolage à la température $160+210$ °C

Cette méthode restant la seule convenable pour la teinture des tissus mixtes (coton/polyester), ceci explique la raison de notre choix.

1.1.2 Mécanisme de diffusion des colorants dispersés dans la fibre de polyester

On comprend par diffusion du colorant, le déplacement de ses particules (molécules et ions) de la partie la plus concentrée vers la partie la moins concentrée.

Selon le comportement des fibres aux températures, et selon leur porosité, leur capacité de gonflement, on distingue deux types de mécanismes de diffusion:

- la diffusion dans les pores,
- la diffusion dans le volume libre de la fibre.

Pendant le processus de thermosolage, le mécanisme approprié pour la fibre de polyester est celui de la diffusion dans le volume libre.

1.1.2.1 Mécanisme de diffusion dans le volume libre

A la différence des fibres hydrophiles, les fibres synthétiques possèdent une porosité très faible de l'ordre de 1,2 % [5], et une structure très compacte. Ceci rend leur teinture très difficile . Ces fibres appelées " semi cristallines " (composées de zones cristallines et amorphes) sont difficiles à teindre. Elles sont thermoplastiques,

c'est à dire qu'à partir d'une température bien déterminée (température de transition vitreuse), elles passent à l'état visco-élastique.

A une température supérieure à la température de transition vitreuse, les macromolécules des zones amorphes devenues plus mobiles peuvent prendre de nouvelles positions et en particulier s'organiser pour donner naissance à un réseau cristallin.

A la température de ramollissement, la fibre se caractérise par le volume libre proche du volume maximum (figure 1). C'est pourquoi la vitesse de diffusion du colorant à l'intérieur de la fibre presque fondue est très élevée. >>

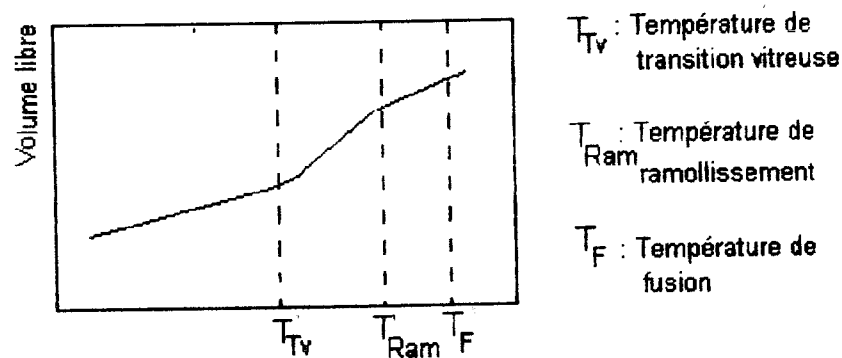


fig. 1: Influence de la température sur la formation du volume libre d'un polymère thermoplastique.

Pour le polyester [6] $T_{Tv} = 78^{\circ}\text{C}$; $T_{Ram} = 230 + 240^{\circ}\text{C}$; $T_F = 260^{\circ}\text{C}$.

On comprend par volume effectif ou volume libre, le volume non occupé par les atomes des molécules de substances, ce volume (V_L) augmente avec l'accroissement de la différence de température $\Delta T = T - T_{Tv}$. C'est dans ce but qu'on utilise les hautes températures pour l'intensification de la teinture.

D'après KRITCHEVSKI et autres [7] le volume libre se calcule selon la formule suivante:

$$V_L = V_{L T_{Tv}} + \alpha V_S (\Delta T) \quad (1)$$

- V_L : volume libre.
- $V_{L T_{Tv}}$: volume libre à la température de transition vitreuse.
- α : coefficient de dilatation thermique du substrat.
- V_S : volume spécifique à la température déterminée.

$$V_s = \frac{V_T}{m}$$

V_T : volume à la température déterminée.

L'augmentation du volume libre ne garantit pas une bonne teinture de la fibre, car pour pénétrer dans ce volume libre, le colorant doit dépasser la forme intermoléculaire. La particularité des colorants dispersés réside dans leur aptitude à la sublimation à des températures bien déterminées. Le degré de sublimation dépend de leurs poids moléculaires. Le colorant monoazoïque commence à sublimer à la température $140 + 170^\circ\text{C}$; tandis que le colorant diazotique (haut poids moléculaire) commence à sublimer à la température $160 + 180^\circ\text{C}$.

Cette tendance à la sublimation dépend des propriétés physiques, en particulier de la pression partielle de la vapeur de ces colorants à la température de traitement.

Dans ces vapeurs, le colorant dispersé se trouve préférentiellement à l'état monomoléculaire et possède une énergie cinétique très élevée, ce qui correspond à une vitesse de diffusion importante $\approx 10^{-2} + 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$ [7]. A cette valeur apparaît un équilibre entre le colorant à l'état solide et l'état gazeux.

Il existe deux moyens d'augmenter la résistance à la sublimation [8,9]:

a) Augmentation de sa masse moléculaire; dans ce cas on est limité à une masse moléculaire maximale $300 + 500$.

b) Introduction dans leurs molécules des groupes bien déterminés:

- SO_2NH_2 , $-\text{CONH}_2$, $-\text{CNOH}$, $-\text{CHF}_2$, $-\text{CF}_3$ pour les colorants azoïques.
- Cl , $-\text{Br}$, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ pour les colorants anthraquinoniques.

Le procédé de thermofixation des colorants dispersés sur les tissus mixtes (coton/polyester) est limité par le choix de ces colorants du point de vue stabilité à la sublimation.

1.1.2.2 Calcul de la vitesse de diffusion

La vitesse de diffusion interne du colorant lors du processus de thermofixation dans les fibres synthétiques est déterminée en fonction du volume libre [10,11], et le coefficient de diffusion se calcule par la relation suivante [12].

$$\ln \left(\frac{D_T}{D_{T_V}} \right) = \left(V_m / f_{VL} \right) \left(T - T_{T_V} \right) / \left(T - T_{T_V} + f_{VL} / \Delta \alpha \right) \quad (2)$$

D_T : coefficient de diffusion.

V_m : volume minimal nécessaire pour le déplacement des molécules.

f_{VL} : part du volume libre du polymère à la température inférieure à la température T_{T_V} ,

$\Delta \alpha$: différence des coefficients de dilatation thermique du polymère.

Dans ces conditions, on observe un ralentissement de l'adsorption du colorant vers la surface de la fibre dû à la grande vitesse de diffusion interne.

Le transfert de masse dans la phase gazeuse est déterminé par un ensemble de processus d'évaporation ou de sublimation du colorant se trouvant à la surface de la fibre.

La vitesse de formation de la vapeur du colorant peut être évaluée approximativement par la formule [13]:

$$J = (P_\omega - P) / (2\pi RT/M)^{1/2} \chi / (1 - 0,4 \chi) \quad (3)$$

J : vitesse de formation de la vapeur (sublimation).

P_ω : pression des vapeurs saturées.

P : pression de la vapeur à la surface de la fibre.

χ : coefficient d'évaporation.

X

Tenant compte de l'équation de Clausius - Klaperton, l'analyse de cette formule montre que le processus de formation des vapeurs de colorant s'accroît et la concentration du colorant dans ces vapeurs augmente en fonction de l'accroissement de la température.

Ainsi, dans les conditions réelles de thermosolage, pour la création d'un flux de colorant important vers la surface de la fibre, on doit maintenir une vitesse élevée de chauffage du matériau textile et une grande température de traitement thermique.

1.2 Technologie de teinture de la cellulose avec les colorants réactifs

En 1956 [14] la firme ICI a synthétisé des colorants pouvant réagir chimiquement avec les groupes hydroxyles de la cellulose: " les colorants réactifs ".

La constitution schématique des colorants réactifs peut être représentée par la formule suivante: S-R-P-X.

S: représente un ou plusieurs groupes solubilisants (- SO_3Na , - COONa , -N-).

R: c'est le radical responsable de la couleur; il appartient essentiellement aux séries azoïques, antraquinoniques et phtalocyanines.

P: constitue le support du groupe réactif, il détermine la stabilité et la réactivité du colorant.

X: groupe réactif.

En fonction de P et X, on classe les colorants réactifs en plusieurs groupes. cette classification est représentée dans le tableau 1.

Tableau 1: Classification des colorants Réactifs

	Nom chimique	Nom commercial	Firme
Colorants réagissant par substitution	Chlorotriazinique	Procion	ICI
	Dérivés de la tétrachlore 2-4-5-6 pyrimidine	Reacton	Ciba Geigy
		Drimarene	Sandoz
	colorant renfermant le groupe dichloro 2-3 quinexaline	Levafix	Bayer
	Dérivés du chloro 2 benzothiazol	Reatex	Francolor France
colorants réagissant par élimination suivie d'addition	colorant renfermant un reste β -sulfatoethyl -sulfone	Remazol	Hoechst
	Colorant dont le groupe reactif est un reste acrylamide	Primazin	BASF
	Colorant renfermant le groupe β -ulfatoéthylsulfamide	Permafex et levafix	Bayer
colorants biréactif [15]	les colorants sont homobifonctionnels <u>type 1</u> chromophore -R1-R2 <u>type 2</u> R2-chromophore-R1 <u>type 3</u> chromophore-R1-R2- chromophore R1 et R2 groupes réactifs	Procion H. EXIL	ICI

1.2.1 Méthodes de teinture avec les colorants réactifs

La fibre de coton est teinte avec les colorants réactifs par plusieurs méthodes mais pour le tissu mixte (coton/polyester), à cause de la présence de la fibre de polyester notre choix s'est porté sur le procédé thermosol.

Dans ce procédé, on utilise les colorants avec un large diapason d'aptitude réactionnelle, mais il est nécessaire de choisir le type d'agent alcalin pour éviter la réaction d'hydrolyse (1.2.2.2).

La fixation des colorants réactifs dans le procédé continu se fait par plusieurs méthodes:

- Foulardage - séchage,
- Foulardage - séchage - vaporisation,
- Foulardage - vaporisation,
- Foulardage - séchage - thermofixation.

1.2.1.1 Méthode par foulardage-séchage

Dans ce cas, le schéma du processus technologique de teinture est simplifié. On utilise les colorants avec une aptitude réactionnelle élevée comme les procion H et M où la fixation se fait pendant le séchage à la température $120 \div 130^{\circ}\text{C}$.

Cette méthode ne peut pas être utilisée dans le cas de la teinture des tissus mixtes car les colorants dispersés ne peuvent pas se fixer à la température de séchage.

1.2.1.2 Méthode par foulardage-séchage-vaporisation

Dans le procédé continu la méthode " Foulardage-vaporisation " avec ou sans séchage intermédiaire est la plus employée. En qualité d'agent thermique, on utilise la vapeur saturée qui, en se diffusant dans le tissu, d'une part accélère la réaction du colorant avec la fibre et d'autre part contribue à la réaction d'hydrolyse.

La fixation par vaporisation sans séchage intermédiaire est possible pour les colorants de différents types. Cependant, à cause de la condensation de la vapeur, et la dilution importante du colorant à la surface du tissu froid, on ne peut pas obtenir des couleurs de nuances foncées.

A cet effet, le rapport du bain augmente de 20 à 30% [16], la substantivité du colorant ainsi que le degré de fixation diminuent.

X

La fixation dans le milieu vapeur avec un séchage intermédiaire permet d'obtenir des couleurs claires, moyennes et foncées. Pendant le séchage, en fonction du temps et de la température, il se produit une fixation partielle. La fixation finale se produit dans le milieu vapeur sur le tissu sec, ce qui améliore la fixation du colorant avec la fibre.

Cette méthode ne peut être utilisée dans le cas du tissu mixte (coton/polyester) car la température de vaporisation ne permet pas la teinture des fibres de polyester.

1.2.1.3 Méthode par foulardage-séchage-thermofixation

Cette méthode emploie des hautes températures de fixation. Avec l'augmentation de la température du milieu, la vitesse de réaction chimique du colorant réactif avec le centre actif de la fibre croît rapidement par rapport à la vitesse de diffusion. Par conséquent il résulte une diminution du degré de fixation des colorants réactifs sur la fibre cellulosique; donc cette méthode n'est pas la plus appropriée pour la teinture des tissus de coton avec ces colorants réactifs mais elle donne de bons résultats pour la teinture du polyester avec les colorants dispersés.

L'emploi de cette méthode pour la teinture d'un tissu mixte, donne de bons résultats à condition d'utiliser des intensificateurs pour augmenter la vitesse de diffusion.

L'un des moyens les plus efficaces de l'augmentation du degré de fixation des colorants dans un milieu d'air chaud et sec, est l'introduction des agents volatiliables (des intensificateurs) dans la solution de teinture.

Ces substances hygroscopiques ont un effet favorable déjà pendant le stade d'imprégnation. Elles augmentent la solubilité des colorants réactifs et sont capables de retenir l'humidité nécessaire à un niveau supérieur pendant la thermofixation.

Selon l'efficacité de leur action, on les classe dans l'ordre suivant: acétamide, urée, diméthyl-formamide (D.M.F) [17,18].

L'influence de ces produits sur la solubilité des colorants est la même pendant le stade d'imprégnation. La différence réside dans la vitesse de chacune de ces amides à créer une couche de substances fondues, selon leur température de fusion.

X

Le D.M.F à des températures élevées s'évapore du tissu et ne peut créer un bain avec le colorant . C'est pourquoi l'adjonction de D.M.F dans le bain de teinture provoque un accroissement sensible du degré de fixation du colorant (par rapport à la teinture sans intensificateur).

Contrairement à l'urée, l'acétamide en vertu de ses basses températures de fusion s'avère le moyen le plus efficace de transport des molécules de colorant vers le centre actif de la fibre. Malgré ces avantages, notre choix porte sur l'urée, à cause des problèmes écologiques que posent les autres amides.

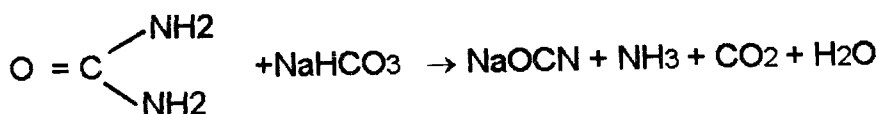
La présence dans la solution de teinture de 5 à 30% d'urée, augmente le volume relatif des fibres cellulosiques de 7 à 16% [19] . L'effet favorable de l'urée apparait aussi dans l'élévation de la capacité réactionnelle de la cellulose. Elle dévoile une grande quantité de liaisons hydrogènes intermoléculaires de la cellulose et une fragilité supplémentaire de la surface de la fibre.

Les données [20,21] montrent que l'introduction de l'urée dans la solution de foulardage augmente le degré de fixation des colorants réactifs, en utilisant la méthode "foulardage -traitement thermique" .

L'urée fond vers 133° C environ. Ce point de fusion est influencé par la présence des colorants , de l'alcali et des inhibiteurs de migration. STEPANEK O. et WEIGL B. [22] ont constaté que des mélanges binaires d'urée et de colorants réactifs possèdent un point de fusion plus bas, dont la température est donnée par le rapport pondéral entre l'urée et le colorant. C'est ainsi par exemple, qu'il peut déjà y avoir fusion à la température 110 ÷ 120°C pour un rapport urée /colorant réactif 3 :1.

Cet abaissement du point de fusion a un effet positif, car la fixation du colorant réactif au cours du processus de séchage (Température 130°C) s'en trouve fortement stimulée.

Néanmoins, il peut y avoir une réaction secondaire alcali - urée :



Comme cette réaction ne s'amorce qu'à des températures supérieures à 130°C, le colorant réactif a déjà perdu en grande majorité son aptitude à la réaction car il est déjà fixé. Comme il n'y a pas de redoublement à craindre dans la liaison fibre/ colorant, l'urée n'a donc pas de partenaire réactionnel.

1.2.2 Fixation des colorants réactifs sur la cellulose

La fixation du colorant est le résultat de deux stades principaux :

- le transfert de masse caractérisé par la diffusion,
- la réaction chimique qui caractérise la fixation des colorants sur les centres actifs de la fibre.

La vitesse de chacune des deux étapes est une fonction complexe de la température.

1.2.2.1 Mécanisme de diffusion

Pour les fibres hydrophiles la diffusion se fait dans les pores. Dans un milieu aqueux, les fibres absorbent par les pores (capillaires) la solution et se gonflent. Pour la détermination du coefficient de diffusion il faut tenir compte de la porosité de la fibre (pour le coton $\alpha=6,6$) et de la sinuosité des pores. Il est déterminé par la formule suivante [7].

$$D_{ap} = \frac{\alpha \cdot D_{ver}}{K \cdot b} \quad (4)$$

D_{ap} : Coefficient de diffusion tenant compte de la rétention du colorant par les centres actifs.

α : Porosité de la fibre.

D_{ver} : Coefficient de diffusion du colorant non retenu par les centres actifs.

K : Constante d'équilibre entre le colorant absorbé sur la paroi des pores et celui qui se trouve à l'intérieur de la fibre.

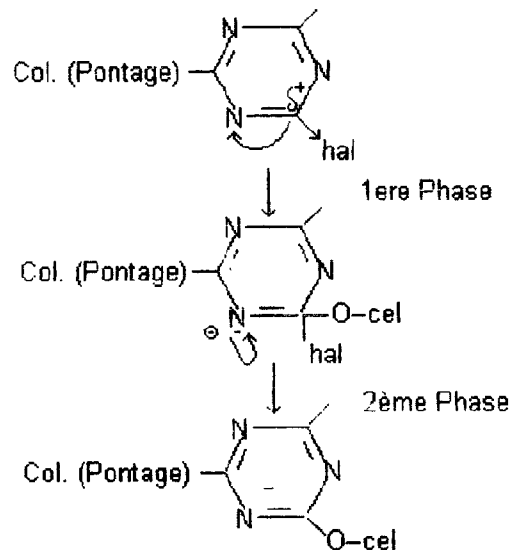
b : Sinuosité des pores.

1.2.2.2 Mécanisme de fixation: Réaction colorant - fibre

Lorsque les conditions sont favorables, le colorant réagit avec les sites actifs de la cellulose (groupe hydroxyle) il en résulte une forte liaison covalente. Il y a deux mécanismes de réaction qui aboutissent à une liaison covalente cellulose/colorant: la substitution nucléophile SN2 et l'addition nucléophile AN.

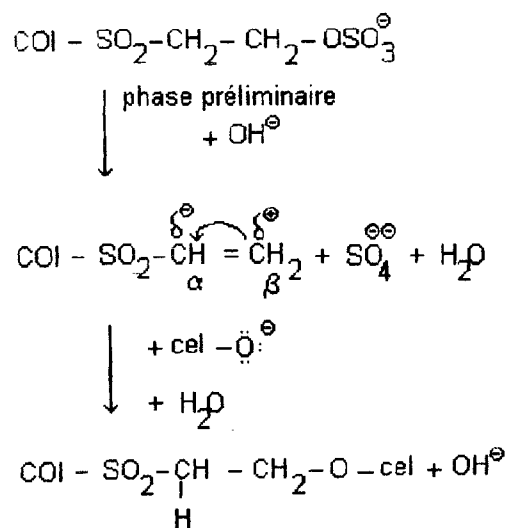
a) Substitution nucléophile SN2

Dans ce mécanisme, un atome labile d'halogène du colorant est remplacé par le groupe nucléophile ionisé O^- de la cellulose.



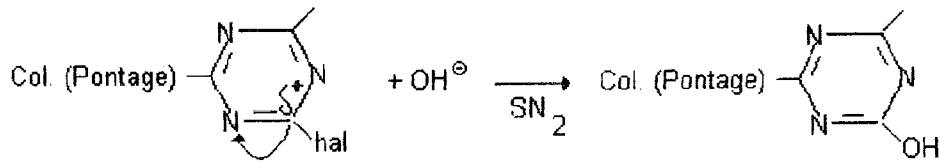
b) Addition nucléophile AN

Dans ce mécanisme, un proton et le groupe ionisé O^- de la cellulose viennent se greffer sur le groupe actif du colorant.



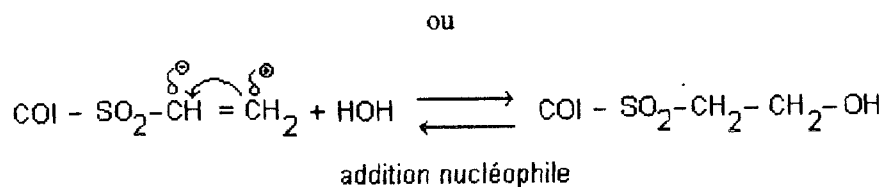
L'activité de forme vinylsulfone par rapport aux réactifs nucléophiles est déterminée par la polarisation π -électron ($-\overset{\delta^-}{\text{C}} = \overset{\delta^+}{\text{C}}-$) double liaison. L'augmentation de la densité électronique sur C_α est suivie par la diminution de celle sur C_β .

La réaction entre le colorant réactif et la cellulose est en principe une réaction du second ordre. Cela signifie que la cinétique de la réaction dépend de deux concentrations du colorant réactif et de la concentration en sites actifs de la cellulose.



C) Réactions concurrentes

Au cours des additions et des substitutions nucléophiles, il y a des réactions concurrentielles qui entraînent une inactivation des groupes réactifs. Les plus fréquentes sont celles où il y a addition d'une molécule d'eau ou substitution par un groupe -OH provenant de l'eau du bain de teinture (réaction d'hydrolyse).



Ce genre de réaction peut diminuer le rendement ainsi que les solidités au lavage. On peut éviter cet inconvénient c'est à dire diminuer la réaction d'hydrolyse par le choix judicieux de l'agent alcalin et le mode de leur application sur la cellulose.

1.3 Méthode thermosol

La méthode universelle c'est la méthode de traitement à haute température et en particulier le procédé thermosol. Cette méthode a acquis une importance pratique considérable pour les tissus de polyester et surtout pour les tissus mixtes (coton/polyester).

Il existe environ 600 installations thermosol dans le monde dont la plus grande partie se trouve en Europe [23]. L'Afrique possède actuellement environ 5% de ces installations. La teinture selon ce procédé n'est en aucune façon le privilège des pays de technicité élevée mais elle s'étend également aux pays en voie de développement.

X

Ce procédé est simple et économique; car il exige relativement une faible consommation d'eau, il permet de teindre de longs métrages et réunit deux opérations simultanément: la thermofixation du tissu (stabilité dimensionnelle) et le thermosolage du colorant.

Ce procédé existe sous plusieurs variantes :

- Procédé en bain unique et une seule phase,
- Procédé en bain unique et deux phases,
- Procédé en deux bains.

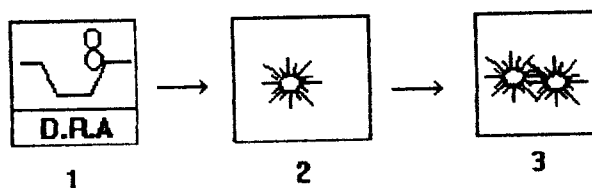
Dans les deux derniers procédés le schéma technologique est plus complexe mais on évite le problème d'hydrolyse des colorants réactifs.

Le procédé le plus intéressant du point de vue économique est le procédé à une phase. Ce procédé, pratiquement insurmontable en ce qui concerne la simplicité d'exécution et la rentabilité, répond en tous points aux besoins de la teinture continue moderne.

Si aujourd'hui encore, une grande partie de la production est encore teinte selon les procédés en deux bains, il faut en rechercher la raison avant tout dans la fiabilité. C'est pourquoi une analyse des différentes étapes du procédé nous aide même à maîtriser les difficultés rencontrées lors de la teinture et mettre en évidence des possibilités d'améliorer sa fiabilité.

1.3.1 Méthode thermosol en bain unique et une seule phase

Le procédé se schématise ainsi:





1. Foulardage avec le bain de teinture contenant le colorant dispersé (D), colorant réactif (R) et les produits auxillaires (A).

2. Séchage.

3. Thermosolage (Thermofixation).

1.3.1.1 Foulardage

C'est une étape qui exige quelques précautions . La faible aptitude à la sorption des fibres synthétiques empêche l'obtention d'une couleur intense et crée des problèmes de migration du colorant pendant le séchage.

Pour obtenir une bonne teinture, il est nécessaire que le bain de teinture présente une stabilité élevée et que les colorants aient une substantivité aussi faible que possible.

Au cours du foulardage, il convient de distinguer entre l'imprégnation de la matière avec le bain de foulardage et son exprimage (essorage).

Au cours de ces deux phases, des défauts de nature différente risquent de se produire comme par exemple le queutage (tailling). Dans le cas des tissus mixtes, c'est surtout le composant en fibre hydrophile (cellulose) qui absorbe l'eau préférentiellement. Ceci risque de provoquer un mauvais unisson en longueur et un enrichissement en colorant dans la cuve de foulard.

En opérant dans une cuve de foulard relativement petite et en faisant passer rapidement la matière, on obtient un renouvellement rapide du bain, de telle sorte que le queutage soit pour le moins réduit, voire même complètement supprimé.

Au cours de l'exprimage de la matière, il convient de veiller à ce que:

- La pression d'exprimage soit régulière sur toute la largeur de la matière,
- Les deux rouleaux aient une dureté identique,
- La vitesse de passage de la matière soit constante.



La faible quantité d'eau à exprimer diminue dans une large mesure le risque de migration du colorant à la surface des fibres, ce qui se traduit par une meilleure teinture en profondeur.

1.3.1.2 Présechage - séchage

Le tissu foulardé est normalement séché en deux étapes. On procède généralement à un séchage préalable jusqu'à obtention d'un taux d'humidité résiduel de 30% environ. Le reste d'humidité est éliminé au cours d'une deuxième opération.

Dans tous les cas, la migration des particules de colorant est provoquée par le séchage des textiles foulardés. Après le foulardage, le liquide est retenu à l'intérieur de la matière textile, dans des espaces capillaires. C'est précisément pendant le premier stade du séchage que les colorants ont particulièrement tendance à migrer.

H. Gerber [24] a mis au point un mode de migration à partir duquel, il établit des corrélations théoriques importantes entre la vitesse d'évaporation, les caractéristiques spécifiques du tissu (longueur et rayons des capillaires, épaisseur du tissu), la vitesse d'écoulement et les facteurs spécifiques du bain de foulardage.

En 1973 H. LEHMAN [25] a élaboré un modèle pratique pour expliquer la migration, et qui a conservé toute sa validité jusqu'à ce jour. Il a servi de base supplémentaire pour le modèle proposé par F. SOMM et R. BUSER [26] et illustré par le schéma suivant (figure 2).

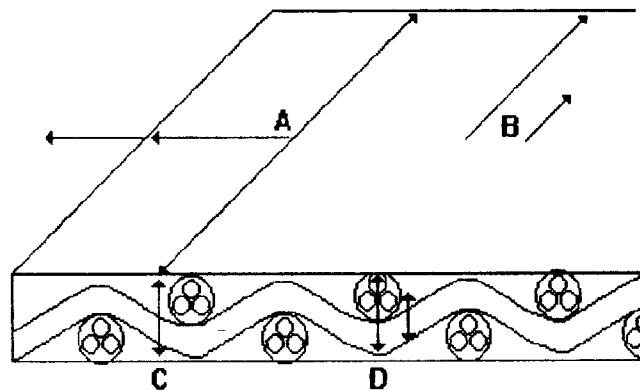


Fig. 2 : Migration des colorants pendant le séchage.

A: Migration horizontale.

B: Migration sélective horizontale.

C: Migration verticale.

D: Migration sélective verticale .

X

L'effet double face et la mauvaise uniformité entre le centre et les lisières du tissu sont provoqués par la migration verticale des particules de colorant. Par conséquent, un côté du tissu reçoit plus au moins de chaleur que l'autre.

Dans le cas de la migration sélective, les composantes individuelles d'une teinture réalisée avec une combinaison de colorants réactifs et dispersés migrent à une vitesse variable. Quant à la migration horizontale, les particules de colorants migrent avant tout à la surface de la matière à teindre. Si les colorants migrent en direction horizontale à une vitesse variable, il se produit alors un dichroïsme (effet bicolore).

1.3.1.2.1 Facteurs influants sur la migration

a) Influence de la classe de colorants.

Naturellement, pour obtenir une teinture thermosole optimale sur des tissus mixtes polyester/cellulose, il est essentiel que:

- les colorants de dispersion engagés pour teindre la partie polyester s'harmonisent du point de vue de leur comportement à la migration,
- les colorants réactifs utilisés pour la partie cellulosique migrent peu et soient adoptés aux colorants de dispersion.

b) Influence de formulation du colorant.

Les colorants de dispersion ayant le même numéro de couleur index mais renfermant souvent des systèmes d'agents de dispersion différents se comportent aussi de façon variable à la migration.

En général les petites particules de colorant provoquent des effets de migration plus importants que les grosses particules.

c) Influence des facteurs physiques

La migration étant favorisée par une trop forte absorption d'humidité, dans le cas du coton, la migration est terminée lorsque la teneur du tissu en humidité est environ de 20%. Dans le cas du polyester, elle est de 10%. Ces valeurs sont appelées "seuil de migration " [27].

X

Plusieurs autres facteurs tels que la structure du tissu, la conductibilité thermique en tant que fonction de reprise, la méthode de chauffage, la facilité d'évaporation de l'eau, la substantivité des produits qui migrent sur le tissu, la tension superficielle et la viscosité des solutions mises en oeuvre jouent un rôle considérable sur le phénomène de migration.

d) Influence des additions de foulardage

Il a été montré [28] que la migration peut être fortement contrecarrée par la mise en oeuvre des polymères d'amides acryliques. Les alginates de sodium présentent une action similaire.

Le mécanisme d'action de ces produits sur les colorants de dispersion consiste en une agglomération des particules de ces colorants qui deviennent ainsi plus grossières. De ce fait, la migration des particules de colorant agglomérées vers la surface du tissu est fortement réduite. Ainsi l'utilisation d'un agent antimigrant pendant le foulardage et le séchage est essentiel pour obtenir une uniformité optimale et une distribution de colorant.

Cependant, une distribution inégale due à une évaporation irrégulière d'eau dans l'étoffe pendant le séchage ne peut être corrigée pendant la thermofixation. De ce fait, l'utilisation excessive de ce produit auxiliaire est à éviter, car elle entrave la fixation du colorant par la formation d'une pellicule impénétrable autour de la fibre [29].

Donc pour éviter ce problème; il faut choisir l'agent antimigrant approprié et sa concentration optimale.

1.3.1.3 Thermofixation

Après le séchage, le colorant dispersé se trouve finement étalé à la surface du polyester. Dans le cas d'un tissu mixte, une grande partie du colorant se trouve à la surface de la fibre cellulosique; pendant la thermofixation le colorant dispersé passe à l'état de vapeur (par sublimation) sur le polyester et diffuse à l'intérieur de la fibre.

Dans les conditions de la thermofixation la fine couche de vapeur du colorant sublimé, se trouvant en équilibre avec le colorant à l'état solide au dessus de la surface de la fibre diffuse avec une grande vitesse dans le volume libre de la fibre à l'état viscoélastique.

X

La diffusion du colorant dispersé dans la fibre se fait selon deux mécanismes:

- diffusion du colorant à l'état gazeux,
- une partie de colorant diffuse dans l'urée fondue à l'état non gazeux dans la fibre.

Le mécanisme de sublimation des colorants dispersés en teinture des fibres synthétiques joue un rôle bien défini, mais non principal. Par contre, en teinture des articles mixtes, constitués de fibres cellulosiques hydrophiles et de fibres synthétiques hydrophobes la sublimation est un stade déterminant tout le procédé de thermifixation.

La diffusion du colorant à l'intérieur de la fibre revêt une importance particulière puisque ce phénomène est aussi responsable de l'intensification de la nuance. (1.1.2 et 1.2.2.1).

L'air sec chaud à la température $150 + 210^{\circ}\text{C}$ est un milieu très actif pour la fixation des colorants sur les fibres textiles de différentes natures. Pour leur diffusion dans les fibres, les colorants solubles dans l'eau (colorant réactif) exigent l'introduction dans le système de teinture des composés susceptibles de fondre et de ne pas s'évaporer à ces températures, créant "un milieu de diffusion réduit" nécessaire à leur diffusion dans les pores des fibres hydrophiles. On utilise généralement comme produit des composés organiques amidiques (1.2.1.3).

Parmi les différentes étapes du procédé thermosol, la thermofixation constitue la phase la plus importante. Dans cette dernière se fait la fixation définitive des colorants.

L'influence des paramètres caractéristiques (température, durée et concentration) de cette fixation sur l'intensité de la couleur varie d'un colorant à un autre, induisant des problèmes de nuances lors de la combinabilité de ces colorants.

L'objectif de notre travail consiste en l'amélioration de la fixation de ces colorants par une optimisation des paramètres technologiques, et par conséquent, à la contribution du développement de ce procédé très employé par notre industrie mais restant toujours non maîtrisé.

CHAPITRE II

MATERIAUX ET METHODES D'ESSAIS

Chapitre II

Matériaux et méthodes d'essais

Dans cette partie on décrit, les matériaux utilisés ainsi que la méthode expérimentale.

II.1 Matériaux utilisés

II.1.1 Tissus

II.1.1.1 Tissu de coton

Le coton est une fibre naturelle composée essentiellement de cellulose.(94%)

Caractéristiques

Laize [cm]	Numéro métrique		Densité f/ cm		Poids d'un mètre linéaire
	chaîne	trame	chaîne	trame	[g]
95	50	50	21	25	112,58

II.1.1.2 Tissu de polyester

Le polyester est une fibre chimique synthétique obtenue par polycondensation de deux monomères issus de l'industrie pétrolière: L'acide téréphtalique et l'éthylène glycol.

Caractéristiques

Laize [cm]	Numéro métrique		Densité f/ cm		Poids d'un mètre linéaire
	chaîne	trame	chaîne	trame	[g]
160	65	90	51,8	30	94

II.1.1.3 Tissu mixte

Le tissu mixte utilisé pour cette étude se compose de coton et de polyester. Une analyse chimique a montré que ce tissu est constitué de 67% de polyester et 33% de coton.

Caractéristiques

Laize [cm]	Numéro métrique		Densité f/ cm		Poids d'un mètre linéaire [g]
	chaîne	trame	chaîne	trame	
106	60	60	32	24	106,82

Remarque

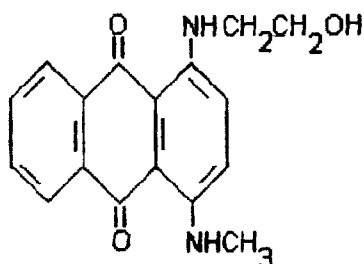
Les tissus ont été préparés dans les conditions industrielles par désencollage, débouillissage, blanchiment (coton et mixte) et lavage (polyester) avant d'être employés pour les teintures expérimentales.

* II.1.2 Colorants

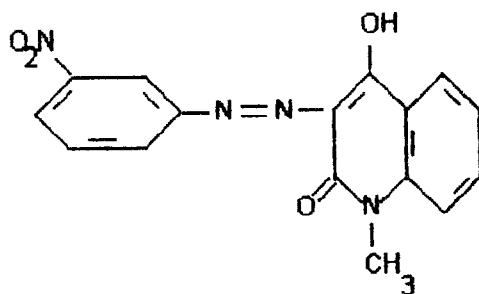
II.1.2.1 Colorants dispersés

Les colorants utilisés sont des colorants Palanil de la firme Allemande BASF:

-Bleu Palanil Brillant BGF de formule



-Jaune Palanil 5GL d'après colorant index ref. 12790 de formule



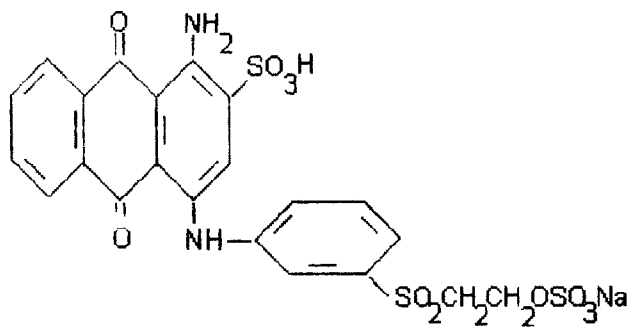
-Rouge Palanil BF; on n'a pas pu disposer de la formule de ce colorant.

Il s'agit d'un assortiment de colorants dispersés spécialement élaborés pour la teinture des fibres de polyester.

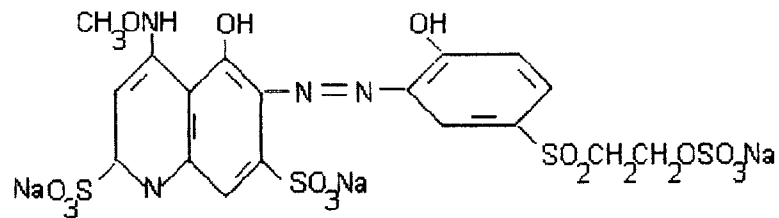
II.1.2.2 Colorants réactifs

Pour teindre la fibre de coton on a utilisé des colorants réactifs du type Remazol, de la firme HOECHST, donnant la même nuance que les colorants dispersés sur polyester, à savoir:

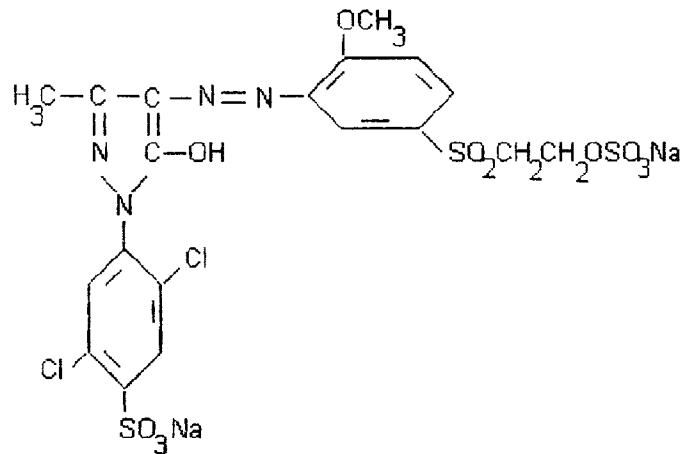
-Le Bleu Remazol Brillant spécial de formule



-Le Rouge Remazol Brillant B.B de formule



-Le Jaune Remazol Brilliant G.L de formule



Ces colorants Remazol conviennent particulièrement bien au procédé par foulardage étant donné que leur affinité vis à vis de la fibre cellulosique est pratiquement nulle en solution aqueuse. -

II.1.3 Produits auxiliaires

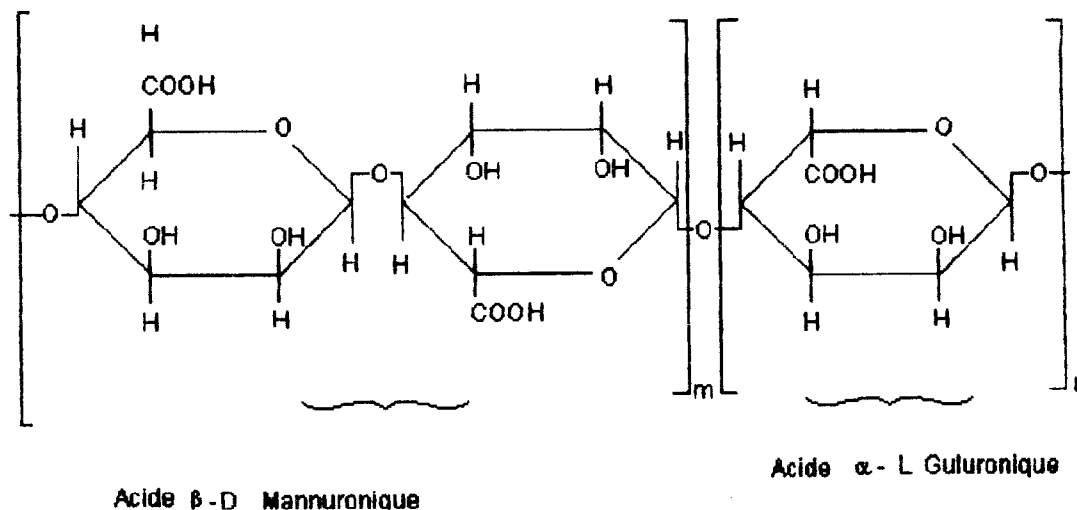
II.1.3.1 Urée : $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Il est utilisé sous forme technique. C'est une substance hydrotrope, c'est à dire un composé hydrosoluble, qui par sa présence, augmente la solubilité des particules solubles. Ce produit confère au colorant une grande surface spécifique, ce qui permet une fixation rapide du colorant en milieu thermique (air chaud).

II.1.3.2 Alginate de sodium

Les alginates sont des sels de sodium de l'acide alginique, produit extrait d'algues brunes (*laminaria digitata*). Leur degré de polymérisation est d'environ 1000.

La structure de la molécule de l'acide alginique est un copolymère d'acide β -D mannurique et d'acide α -L guluronique à structure pyranique et reliés par des liaisons 1.4 glucosidiques.



L'alginate de sodium est utilisé pour éviter la migration du colorant pendant le séchage.

II.1.3.3 bicarbonate de sodium : NaHCO_3

Contenant 99,5% de produit pur et 0,2% d'impuretés, il donne l'alcalinité nécessaire pour la fixation des colorants réactifs sur la cellulose.

II.1.3.4 Setamol Ws

Le setamol WS est le sel sodique d'un produit de condensation d'acide naphthalène-sulfonique et de formaldéhyde; il constitue un dispersant éprouvé qui est caractérisé par une remarquable stabilisation des dispersions de colorants, même pour des concentrations élevées de ces derniers.

Il mousse très peu et n'exerce pas de pouvoir mouillant ni non plus détergent.

En tant que produit auxiliaire anionique, il possède de l'affinité pour les fibres synthétiques. Le setamol WS est une poudre brun clair qu'on dissout sans difficulté avec de l'eau chaude (80°C) qu'on verse dessus. On devra faire bouillir pour dissoudre plus rapidement des quantités assez importantes de Setamol WS.

II.1.3.5 Hydrosulfite de sodium : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Il contient 80 à 85% de produit pur, peu stable, soluble dans l'eau.

II.1.3.6 Soude caustique : NaOH

Contenant 95% de produit pur et 5% d'impuretés dont 3% de Na_2CO_3 , elle est utilisée à l'état solide sous forme de paillettes.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ et NaOH sont utilisés pour la solution de lavage réducteur afin d'éliminer les colorants dispersés non fixés sur le polyester.

II.1.3.7 L'acide sulfurique : H_2SO_4

Il est utilisé à l'état concentré ($d=1,84$) pour démonter le colorant réactif fixé sur la fibre.

II.1.3.8 Diméthyl formamide: $\text{H CON}(\text{CH}_3)_2$

Produit à 99% de pureté, il est utilisé pour extraire le colorant dispersé fixé sur la fibre de polyester.

II.1.3.9 Phénol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

C'est un corps organique, utilisé pour dissoudre le polyester.

II.1.3.10 Tétrachloréthane: $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$

Il est utilisé pour la dilution du phénol

II.2. Equipements utilisés

II.2.1 Foulard

L'imprégnation et l'exprimage des échantillons ont été faits dans un foulard de laboratoire de type KLFH "e" RULMANG-ZURICH.

Caractéristiques

Largeur des rouleaux	350/500 mm
Largeur de travail	300/450 mm
Dureté	70 + 30 shone
Pression du rouleau	30 KP/cm
Diamètre	106 mm
Pression d'air	6 -10 bar
Vitesse de tissu	0,2 - 5 m/min

II.2.2 Séchoir

Pour le séchage des échantillons, on a utilisé le séchoir de type HERAUS "KARL-KOLB"; la température varie de 40 à 110° C.

II.2.3 Etuve de thermosolage

La fixation des colorants a été faite dans une étuve de type MEMERT WESTER-GERMANY. La température maximale est de 240°C.

II.2.4 Photocolorimètre

Pour déterminer les densités optiques des solutions colorées on a utilisé le photocolorimètre de type B6M-YA-1.

L'erreur de mesure du coefficient de transparence de l'appareil ne dépasse pas $\pm 1\%$. L'erreur accidentelle de mesure de l'appareil ne dépasse pas 0,3%.

II.2.5 Spectrophotomètre

Le spectrophotomètre de type Color Matching Orintex, permet de mesurer et d'analyser, longueur d'onde par longueur d'onde, l'énergie réémise par les échantillons sur l'ensemble du spectre.

Caractéristiques

Si le spectrophotomètre définit l'appareil de mesure, on appelle communément spectrocolorimètre l'ensemble composé schématiquement :

-d'une source lumineuse intégrée à une géométrie d'analyse d/8. Cette géométrie est particulièrement bien adoptée pour les échantillons textiles.

-d'une voie optique de mesure; monochromateur et récepteur. Le monochromateur à réseau de diffraction utilisant une lampe à flasch type xenon.

-d'un ordinateur pour le traitement des données associé à des périphériques (imprimante , écran) doté d'un logiciel approprié permettant de définir la variation d'apparence de la couleur dans toutes les concentrations possibles.

On a utilisé le spectrophotomètre de l'unité de peinture ENAP de Lakhdaria.

II.2.6 Dynamomètre

On a déterminé la charge de rupture à l'aide de dynamomètre de type RT 250

II.3 Méthodes d'essais

II.3.1 Méthodes de teinture des tissus coton, polyester et mixte

II.3.1.1 Foulardage

a) Tissus de polyester et mixte avec colorants dispersés

Nous avons foulardé les différents tissus avec la solution contenant en g/l:

• Colorant Palanil	30
• Setamol WS (préalablement dissout)	29
• Alginate de sodium à 8%	25
Température ambiante	
pH = 6,8	
Degré d'exprimage 60%	

b) Tissu de coton avec colorants réactifs

Nous avons foulardé les échantillons de coton avec la solution, contenant en g/l:

• Colorant Rémozol	15
• Urée	50
• Alginate de sodium à 8%	25
• Bicarbonate de soude	25
Température ambiante	
pH = 11 + 12	
Degré d'exprimage 80%	

II.3.1.2 Séchage

Le séchage des échantillons foulardés se fait à la température 100°C pendant 5mn.

II.3.1.3 Thermosolage

La fixation des colorants est faite à des températures allant de 160 à 210°C et à des durées allant de 20 à 90s.

II.3.2 Détermination de la quantité de colorant fixé

II.3.2.1 Extraction du colorant

a) Colorant dispersé

Après le thermosolage on a coupé les échantillons des différents tissus en deux . L'une de ces moitiés a été traitée directement avec le diméthyl formamide à la température 120°C pendant 10mn pour extraire complètement le colorant fixé et non fixé.

L'autre moitié a tout d'abord été soumise à un lavage réducteur pour éliminer le colorant non fixé. La solution de lavage contient :

- NaOH à 38° Be (32,5%) 4cm³
- Na₂S₂O₄ 2g/l
- S.T.A 1g/l

Après rinçage et séchage, les échantillons ont été traités avec le dimethyl - formamide pour l'extraction du colorant fixé.

b) Colorant réactif

Après thermosolage on a coupé les échantillons en deux, l'une de ces moitiés a été soumise à un lavage intense pour éliminer le colorant non fixé.

Le lavage est fait de la manière suivante:

- Rinçage à l'eau froide.
- Rinçage à l'eau chaude;
- Savonnage avec S.T.A 1g/l à 80°C.
- Rinçage à l'eau chaude et froide.

L'autre moitié reste sans lavage.

Les échantillons lavés et non lavés ont été traités par l'acide sulfurique jusqu'à la dissolution complète afin d'extraire le colorant.

II.3.2.2 Analyse

Ces extraits de colorants (dispersés, réactifs) ont été mesuré immédiatement dans un photocolorimètre pour déterminer les densités optiques. La teneur en colorant a été ensuite déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage tracé auparavant pour chaque colorant.

II.3.2.3 Calcul du rendement des colorants

La teneur en colorant des échantillons teints non soumis à un lavage est supposée égale à 100%.

La proportion qui demeure sur le tissu après le lavage est qualifiée de rendement du colorant au temps et à la température indiqués.

Remarque:

Pour tous nos essais , les échantillons teints ont été pesés à 0,5 g et mis dans un dessiccateur pour garder une humidité uniforme avant l'extraction du colorant.

II.3.3 Méthodes de teinture du tissu mixte avec la combinaison des colorants dispersés et Réactifs.

II.3.3.1 Foulardage

Le foulardage des échantillons du tissu mixte a été fait avec le mélange des solutions de teinture des colorants réactifs et dispersés. La solution contient en g/l.

• Colorant Remazol rouge	7,5
• Colorant Rémozol Jaune	7,5
• Colorant Remazol Bleu	7,5
• Colorant Palanil rouge	15
• Colorant Palanil jaune	15
• Colorant Palanil bleu	15
• Sétamol WS	2
• Alginate de sodium à 8%	25
• Bicarbonate de sodium	25
• Urée	50

Température ambiante

pH = 11+12

Degré d'exprimage 80%

II.3.3.2 Séchage et thermosolage

Le séchage et la fixation des colorants sur le tissu ont été faits de la même manière que les tissus en polyester et mixtes avec les colorants dispersés.

II.3.3.3 Lavage

Le lavage des échantillons thermofixés se fait de la manière suivante:

- Rinçage à l'eau froide
- Rinçage avec l'eau chaude contenant du bicarbonate de sodium
- Savonnage avec S.T.A 1g/l la température = 80°C
- Rinçage à l'eau chaude et froide.

II.3.4 Analyse

Après lavage, on a déterminé à l'aide du spectrophotomètre les courbes de réflectance des échantillons thermofixés à la température et au temps indiqués.

A partir des réflectances, on détermine l'intensité de la couleur K/S d'après la formule de Kubelka et Munk (chapitre IV).

La réflectance a été déterminée aussi pour les échantillons teints avec les colorants dispersés sur polyester et mixte (II.3.1.1.a) et les colorants réactifs sur coton (II.3.1.1.b).

II.3.5 Détermination du temps critique de dissolution: TCD

Le temps critique de dissolution est le temps que met un fil en polyester pour se dissoudre dans un solvant.

Mode opératoire

- Prendre un fil (obtenu après éfilochage de l'échantillon thermofixé à une température et un temps déterminés) auquel on suspend à une extrémité un poids de 1g en faisant un noeud. Après 100 mm on fait un autre noeud.

- Chauffer le bain marie et introduire le tube à essai contenant le phénol ou le mélange (phenol/tetrachloréthane 50:50).

-Une fois que la température atteint 65°C, on introduit le fil muni du poids à l'intérieur du tube à essai. On ferme immédiatement avec un bouchon. Ce dernier retient en même temps l'extrémité libre du fil.

-On chronomètre le temps que met ce fil pour se dissoudre.

II.3.6 Détermination du rétrécissement

Pour déterminer le rétrécissement du tissu polyester, on mesure les dimensions de chaque échantillon avant et après le traitement thermique, (au temps et à la température déterminée) et on calcule le pourcentage de rétrécissement par la formule.

$$R = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \cdot 100 \quad [\%] \quad (5)$$

L_0 : Longueur avant le traitement thermique en [cm]

L_1 : Longueur après le traitement thermique en [cm]

II.3.7 Détermination de la tenacité.

Ces essais consistent à soumettre des éprouvettes de tissu de dimensions déterminées (30 cm de longueur et 5 cm de largeur) à la traction jusqu'à la rupture.

D'après ces résultats on calcule la tenacité d'après la formule suivante:

$$T_n = \frac{R}{L \cdot M} \quad \left[\frac{\text{gf.m}}{\text{g}} \right] \quad \text{ou} \quad \left[\frac{\text{CN.m}}{\text{g}} \right] \quad (6)$$

T_n : Tenacité

R : Charge de rupture en [gf]

M : Masse surfacique du tissu en [g/m^2]

L : Longueur de l'éprouvette en [m]

CHAPITRE III

COMPORTEMENT DES COLORANTS DISPERSÉS ET REACTIFS PENDANT LE TRAITEMENT THERMIQUE (THERMOSOL)

Chapitre III

Comportement des colorants dispersés et réactifs pendant le traitement thermique (thermosol)

Le respect de la température et du temps de thermosolage joue un rôle déterminant sur les résultats de la teinture.

L'aptitude du colorant à la teinture à haute température a été déterminée à l'aide des courbes de thermosolage.

Le présent chapitre est consacré à l'analyse du comportement des différents colorants lors du thermosolage en fonction de la durée et de la température des traitements thermiques.

Dans ce chapitre qu'on divise en trois parties, on traite:

- le comportement des colorants dispersés sur tissu de polyester,
- le comportement des colorants dispersés sur tissu mixte (coton-polyester),
- le comportement des colorants réactifs sur tissu de coton.

III.1 Comportement des colorants dispersés sur tissu de polyester

D'après la constitution chimique, les colorants dispersés n'ont pas un comportement identique au point de vue température et durée de thermofixation. Dans le but d'optimiser ces paramètres et d'étudier leur influence sur la fixation des colorants sur le polyester, les échantillons teints et séchés ont été thermosolés aux températures variant entre 160 + 210° C et les durées étaient étalées entre 20 et 90 s et ce, pour les trois colorants étudiés.

Résultats et discussions

Les résultats sont présentés dans les tableaux 2,3,4,5,6 et 7 (annexe 1).

Les rendements de fixation des différents colorants en fonction de la température et du temps sont présentés sur les figures 3 et 4.

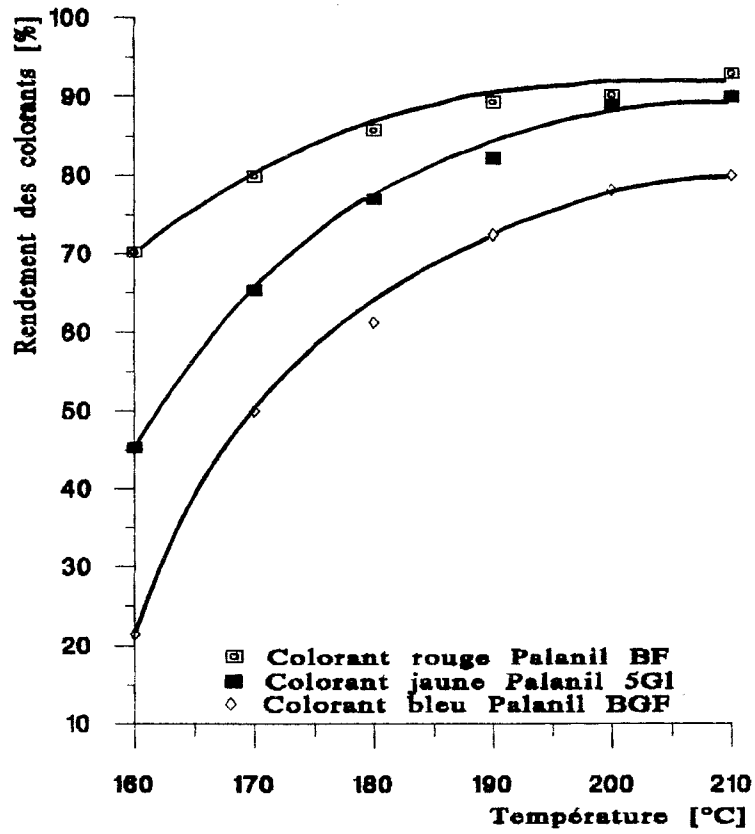


Fig 3: Courbes de température des colorants dispersés sur tissu polyester. $\tau=60s$

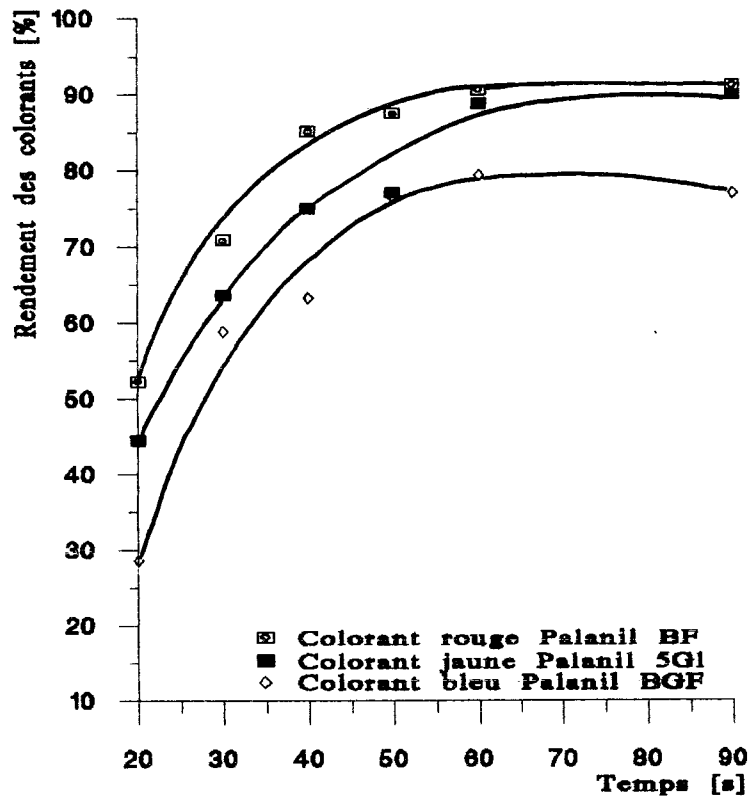


Fig 4: Courbes de temps des colorants dispersés sur tissu polyester. T=200°C

La comparaison des courbes correspondantes montre clairement combien le processus de fixation dépend étroitement du temps et surtout de la température du thermosolage.

Dans les conditions de traitement thermique, il se produit en même temps une action de la température sur la fibre thermoplastique de polyester et sur le colorant.

La particularité la plus importante des fibres chimiques c'est l'augmentation de leur volume interne au cours du traitement thermique; cette augmentation a une influence positive pas uniquement sur la quantité de colorant fixée par la fibre mais aussi sur l'énergie d'activation de la diffusion.

Beaucoup de travaux [30] montrent que la vitesse de diffusion des colorants dispersés dépend en premier lieu de la température. Au dessus de la température de transition vitreuse de la fibre, toute augmentation de la température de 10° C multiple par deux la vitesse de diffusion.

Ainsi souligné par Beckman et Bucholz [31,32] le taux de thermofixation doit être plus long que le taux de diffusion de colorant dans la fibre afin qu'une distribution uniforme de colorant dans la fibre soit obtenue. A une température trop basse, particulièrement en l'absence de produits auxiliaires (plastificateurs) une teinture annulaire peut se produire avec une faible intensité de coloration. Ainsi, un abaissement de la température optimale de thermosolage, comme on le souhaite souvent en pratique, n'est pas réalisable pour le moment sans que la fiabilité ne s'en ressente.

D'autre part un thermosolage trop bref peut mener à des difficultés de nuance. Cette tendance est retrouvée dans nos résultats; on a remarqué que l'intensité des teintures augmente au cours du traitement thermique.

D'après nos résultats, on constate que dans l'intervalle de température de 160 à 180° C, les colorants affichent une montée rapide, c'est à dire au fur et à mesure qu'on augmente la température, le rendement augmente, néanmoins la montée des trois colorants étudiés n'est pas la même.

A la température 160°C, le rendement est de 70,21 % pour le colorant rouge 45,23% pour le colorant jaune et 21,42% pour le colorant bleu.

Quant on augmente la température de 10°C (170°C), le rendement croit rapidement pour les colorants jaune et bleu respectivement à 65,30% et 50% tandis que pour le colorant rouge la montée est lente.

A partir de 190°C, on remarque une stabilité de la montée des colorants, les courbes s'applatissent, mais le rendement diffère d'un colorant à un autre. A la température 190°C le rendement est important pour le colorant rouge (89,39%), tandis que pour les colorants bleu et jaune, l'élévation de la température jusqu'à 200°C a une influence importante puisque le rendement croit considérablement.

Si on étudie l'influence du temps sur la thermofixation de ces colorants (figure 4 et tableaux 5,6 et 7), on constate aussi qu'au fur et à mesure qu'on augmente le temps de thermofixation, la montée du colorant augmente, la stabilisation commence à 50s. (pour les deux colorants jaune et rouge).

Néanmoins, le rendement est important à 60s (rouge= 90,62%, jaune = 88,88% et bleu 79,41%). L'augmentation jusqu'à 90s n'améliore pas beaucoup le rendement (rouge= 91,27% ,jaune= 90%), on constate même une diminution pour le colorant bleu (77,14%).

Ces résultats peuvent être expliqués par la transformation de la fibre de polyester et du colorant dispersés pendant le traitement thermique.

L'air chaud transforme la fibre dans un état viscoélastique et provoque la sublimation des colorants dispersés. A la température de transition vibreuse T_{TV} (proche de la température de ramollissement tram), la fibre est caractérisée par un volume libre et par conséquent, la vitesse de diffusion des molécules de colorants à l'état gazeux dans la fibre "presque fondue" est très importante.

La tendance des colorants dispersés à la sublimation dépend de la structure chimique du colorant, du degré de dispersion et du caractère de la forme cristalline. Avec l'augmentation de la masse moléculaire, la diminution du degré de dispersion, l'augmentation de l'énergie du réseau cristallin, l'aptitude à la sublimation diminue et par conséquent la température du début de sublimation augmente [33].

Si on raisonne d'après la masse moléculaire des colorants (formule des colorants dans le chapitre II), on voit que le colorant jaune de masse moléculaire

324, 310 sublime difficilement par rapport au colorant bleu dont la masse moléculaire est de 296, 326.

D'autre part si on se réfère à certains travaux [34,35] concernant la structure de la molécule de colorant, on sait que les colorants dérivés de l'antraquinone sont caractérisés par une faible résistance à la sublimation. Un certain nombre de colorants commence à sublimer à de faibles températures (130 ÷ 150°C) le cas du colorant bleu. Les colorants azoïques commencent à sublimer à des températures supérieures (160 ÷ 180°C) le cas du colorant jaune.

Par analyse à ces données on peut conclure que le colorant rouge peut être de structure moléculaire azoïque ou de masse moléculaire plus grande que celle des colorants bleu et jaune.

La fixation maximale du colorant qu'on peut atteindre sur la fibre peut varier avec le type de colorant, le système utilisé, la température et le temps de fixation.

Ainsi noté par Urbanick et Eters [36], la fixation maximale pour la plupart des colorants dispersés est de l'ordre de 90%, ceci est en conformité avec nos résultats.

II.2 Comportement des colorants dispersés sur tissu mixte (coton/polyester)

Les colorants dispersés sont destinés à la teinture des fibres synthétiques et en particulier la fibre de polyester. En présence de la fibre de coton, leur fixation se trouve diminuée.

Dans le but d'étudier le comportement de ces colorants sur le tissu mixte pendant le traitement thermique (thermosolage), on a procédé d'une manière identique que sur le tissu polyester.

Résultats et discussions

Les résultats sont présentés dans les tableaux 8,9,10,11,12 et 13 (annexe 2) et le rendement de fixation sur les figures 5 et 6.

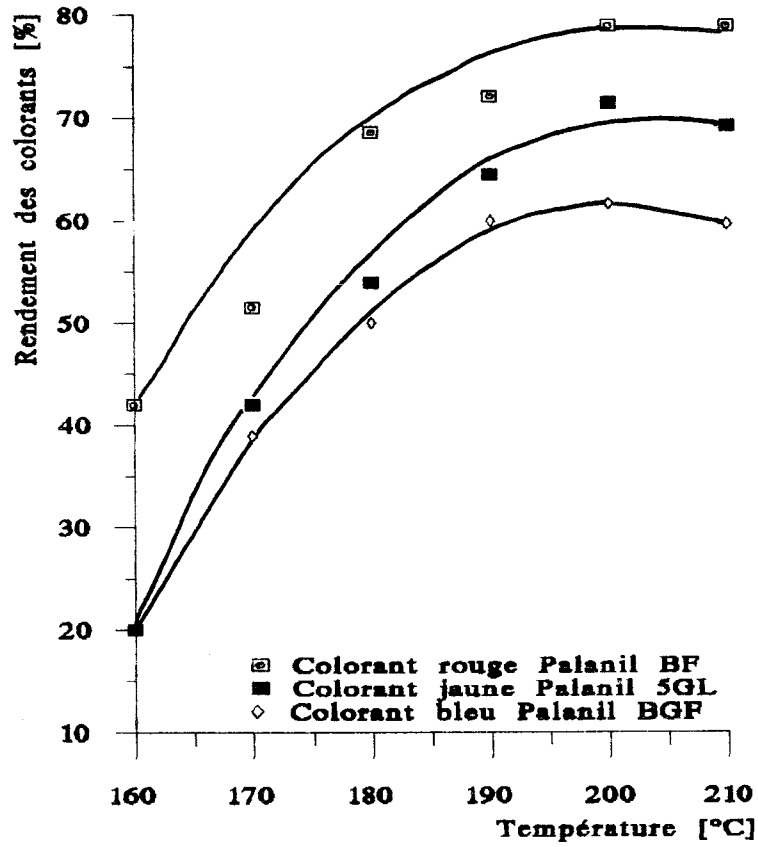


Fig 5: Courbes de température des colorants dispersés sur tissu mixte. $\tau=600s$

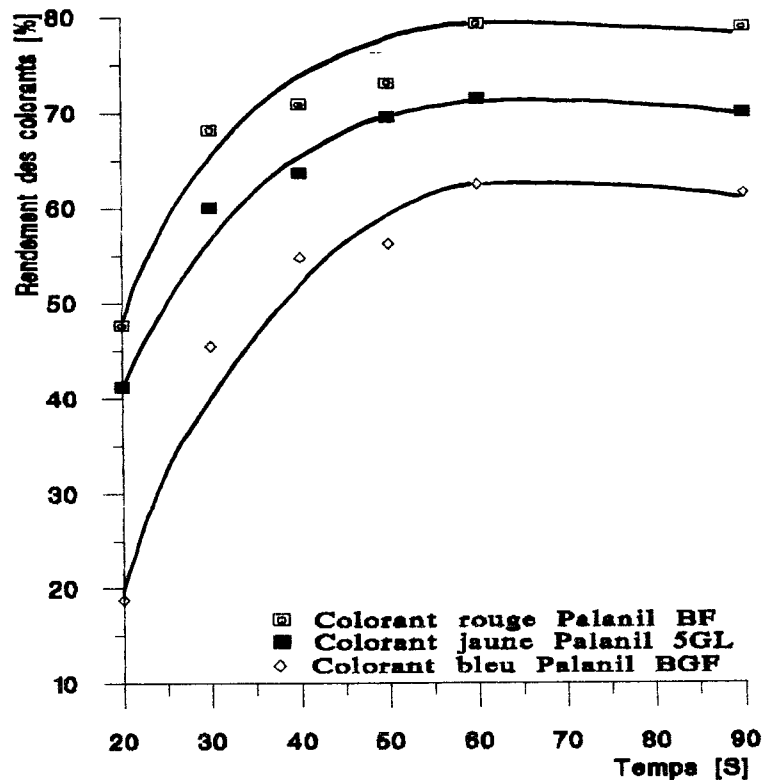


Fig 6: Courbes de temps des colorants dispersés sur tissu mixte. $T=200^{\circ}C$

D'après les résultats on constate que les trois colorants se comportent de façon identique vis à vis des paramètres temps et température que sur le tissu polyester.

D'autre part, on remarque que les rendements de ces colorants sur tissu polyester sont plus importants que le tissu mixte. Cela peut s'expliquer par la perte du colorant dispersé lors de son transfert du coton sur le polyester.

Pendant l'imprégnation (foulardage), la cellulose absorbe relativement davantage de solution de teinture et donc davantage de colorant dispersés que le composé polyester, parcequ'elle est hydrophile.

Donc après imprégnation et séchage, la plus grande partie du colorant dispersé approximativement 70% se trouve sur la cellulose et 30% sur le polyester. Cette distribution est maintenue pendant le séchage à température comparativement basse.

Pendant le traitement à haute température, cette situation doit être inversée pour obtenir un rendement de couleur des plus satisfaisants sur le polyester et le minimum de colorant sur la cellulose.

Pour ce faire, pendant le thermosolage, le colorant dispersé doit être transféré de la cellulose au polyester. Que ce transfert ait lieu est évident, même à partir de la plus simple des techniques analytiques mais le mécanisme de transfert n'est pas facile à établir.

De nombreuses recherches ont été établies dans ce sens et se résument brièvement ainsi [37,38,39,40].

-Transfert de colorant par la phase vapeur (sublimation)

Ici il est suggéré que le colorant se volatilise aux surfaces de la cellulose et des fibres de polyester et, à cause de l'affinité plus élevée pour le polyester, les vapeurs de colorants dispersés se déplacent de la cellulose au polyester, où il est absorbé.

-Transfert de contact

Le colorant est transféré là où les deux fibres sont en contact l'une avec l'autre. La forme physique du colorant assurée pendant le transfert n'étant pas clairement définie.

- Transfert moyen

C'est une forme de transfert de contact mais ici le contact est fourni par une couche d'additif fondu entourant les fibres. Il est suggéré que le colorant est dissout dans la cellulose pour former une solution dans cette fonte. De nouveau la substantivité élevée du colorant pour le polyester cause le transfert.

DATZE et d'autres [41] ont conclu que le colorant ne migre pas vers le polyester en tant que solide, liquide ou solution seulement en tant que vapeur. Donc la vaporisation du colorant dispersé joue un rôle important dans son transfert du coton au composé de polyester.

BENT, PLYNN et SUMMER ont confirmé cette idée [42], mais aucune preuve tangible n'a été faite pour le transfert de contact et le transfert moyen.

H. GERBER [43] démontre que BENT et les autres ne donnent pas d'explication directe sur le mécanisme du processus de transfert. Leur conclusion, se base sur les hypothèses selon lesquelles le colorant se trouve en contact direct avec la surface de polyester, tandis que H.GERBER décrit le mécanisme de transfert par l'équation suivante:

$$M = \frac{2C_{ps}t}{\frac{2Kd}{D_G} + \sqrt{\frac{\pi t}{D_p}}} \quad (7)$$

avec $C_{ps} = KC_{Gs}$

- C_{ps} : Concentration du colorant dans le polyester.
- K : Coefficient ou masse de sublimation dans la phase gazeuse.
- C_{Gs} : Concentration du colorant dans la phase gazeuse.
- D_G : Coefficient de diffusion dans la phase gazeuse.
- D_p : Coefficient de diffusion du colorant dans le polyester.
- t : Temps des essais.
- d : Distance entre les deux fibres à l'intérieur du tissu.

L'équation montre que dans le cas où "d" s'approche de zéro (contact direct) le colorant est déposé directement sur le polyester. Dans ce cas le processus de fixation est déterminé par le processus de diffusion du polyester.

A notre avis, le mécanisme adéquat est celui de transfert par la phase vapeur (sublimation), mais en tenant compte de la distance qui sépare les deux fibres.

Donc le transfert des colorants dispersés de la fibre cellulosique à la fibre de polyester comporte trois stades:

- 1) sublimation des colorants dispersés absorbés par la cellulose,
- 2) déplacement des vapeurs de ces colorants dans l'air vers la surface des fibres polyester,
- 3) absorption de ces colorants par les fibres polyester avec la diffusion postérieure.

Dans ce cas, il y a perte de colorants pendant le 1er et 2eme stade, qui dépend aussi de la distance (d) qui sépare les deux fibres dans le mélange pendant la filature.

Cela peut expliquer donc la diminution du rendement des colorants dispersés sur le tissu mixte (coton/polyester) par rapport au tissu de polyester (tableau 14). Ces pertes de colorants peuvent endommager l'équipement.

Tableau 14: Comparaison des rendements des colorants dispersés sur tissu polyester et tissu mixte (coton/polyester)

Temp °C	Comparaison des rendements des colorants dispersés sur polyester et tissu mixte (coton/polyester) %					
	Polyester			Coton / Polyester		
	Col.rouge Palanil BF	col. jaune Palanil 5GL	col. bleu Palanil BGF	col. rouge Palanil BF	col. jaune Palanil 5GL	col. bleu Palanil BGF
160	70,21	45,23	21,42	41,93	20	20
170	72,91	65,30	50	51,51	41,93	38,88
180	85,71	76,92	61,47	68,57	53,84	50
190	89,39	77,46	76,47	72,09	64,44	60
200	90,27	88,88	78,26	78,94	71,42	61,66
210	93,02	90	80	78,94	69,23	59,67

Temp: Température

Col : Colorant

III.3 Comportement des colorants réactifs sur tissu de coton

La fixation des colorants réactifs ne commence pas instantanément; ces colorants sont classés en plusieurs groupes selon la température de fixation qui dépend de leur capacité réactionnelle (procion M > Rémozol > procion H).

La fixation des colorants Rémozols se fait généralement pendant le séchage. Mais comme on a utilisé ces colorants dans la méthode thermosol (température de fixation 160 + 210°C), on a analysé leur comportement à haute température.

Dans ce but, les échantillons de coton imprégnés et séchés subissent un traitement thermique dans les mêmes conditions que les tissus en polyester et mixte (coton/polyester), à savoir la variation de la température qui est de 160 + 210°C et le temps de traitement qui varie de 20 à 90s.

Résultats et discussions

Les résultats se trouvent dans les tableaux 15,16,17,18,19 et 20 (annexe 3) .

Les rendements de fixation des colorants utilisés sont présentés sur les figures 7 et 8.

D'après les résultats obtenus, on remarque que les rendements de ces colorants sont importants dès la température 160°C, surtout pour les colorants jaune et bleu (respectivement 78,26 et 87,5%) pour le colorant rouge le rendement est de l'ordre de 48,78%.

Au fur et à mesure qu'on augmente la température jusqu'a 180°C, on constate qu'il y a une petite amélioration du rendement pour les colorants jaune et bleu (respectivement 88% et 92,59%) mais elle est importante pour le colorant rouge: 79,06% (figure7).

Par contre la durée de thermosolage influe d'une façon considérable sur la fixation du colorant.

On constate que le rendement croit au fur et à mesure qu'on augmente le temps de traitement thermique surtout pour les colorants rouge et jaune, il y a une

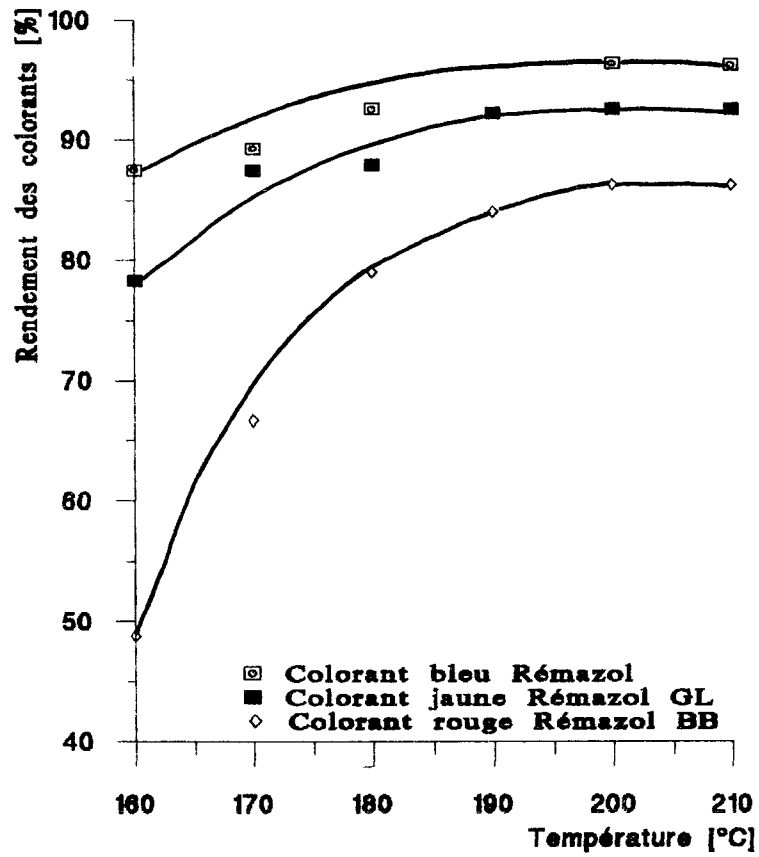


Fig 7: Courbes de température des colorants réactifs sur tissu coton. $\tau=60s$

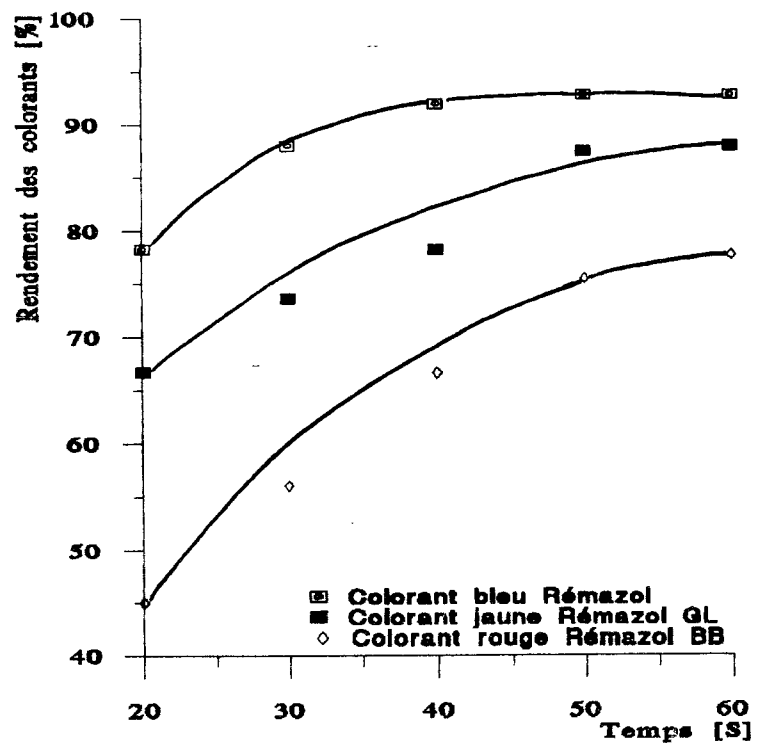


Fig 8: Courbes de temps des colorants réactifs sur tissu coton. $T=200^{\circ}C$

stabilisation du rendement à partir de 50s . Tandis que pour le colorant bleu le rendement se stabilise à partir de 40s (figure 8).

La fixation des colorants réactifs ne commence pas instantanément mais après un temps déterminé correspondant à la température nécessaire au déroulement de la réaction entre le colorant et les centres actifs de la fibre. Ceci est favorisé par le choix de l'agent alcalin.

Dans le procédé thermique, on doit utiliser le bicarbonate de sodium (NaHCO_3) comme agent alcalin au lieu du carbonate de sodium (Na_2CO_3) afin de diminuer l'hydrolyse des colorants réactifs. Mais la transformation de NaHCO_3 en Na_2CO_3 pour donner l'alcalinité nécessaire à la réaction entre le colorant et les centres actifs de la fibre demande du temps [44] d'où l'influence importante du temps sur le rendement du colorant.

Avec l'augmentation de la température du milieu, la vitesse de la réaction chimique du colorant avec les centres actifs de la fibre, augmente plus vite que la vitesse de diffusion du colorant dans la fibre. Outre cela, l'augmentation de la température provoque la déshydratation du tissu, c'est à dire l'évaporation de l'eau dans laquelle se produit la diffusion, ainsi la fixation ralentit considérablement. Mais pour remédier à cet inconvénient on a ajouté dans le bain de teinture l'urée qui joue le rôle d'intensificateur. Sa fonction principale pendant le traitement thermique consiste à la formation du bain fondu favorisant le gonflement des fibres cellulosiques. H. GERBER et H. UISHÔFER [45] ont démontré dans leur travaux qu'en l'absence de l'humidité, l'urée joue le rôle d'un milieu dans lequel se produisent la diffusion et la fixation du colorant réactif.

Si on compare le rendement des trois colorants étudiés, on remarque que la fixation du colorant bleu et jaune est plus importante que le colorant rouge. Par exemple à la température 200°C et au temps 60s on a les rendements suivants: colorant bleu 96,42%, colorant jaune 92,59% et le colorant rouge 86,36%.

Ceci peut être expliqué par la différence des masses moléculaires: colorant bleu $M= 600,54$, colorant jaune $M= 644,40$ et le colorant rouge $M= 708,56$. Des travaux dans ce thème [46] ont montré que pour un colorant ayant une masse moléculaire 591, le coefficient de diffusion est $1,3 + 2$ fois plus grand que pour un colorant ayant une masse moléculaire de 799.

Au point de vue stabilité thermique des colorants réactifs, les travaux de Leonova N. et Tchemenkima O. [47] ont montré qu'à la température 200 + 210 °C les constantes de vitesse de destruction de la partie chromophore et la liaison colorant - fibre sont 2 - 3 fois moins que la réaction principale (réaction d'interaction du colorant avec la fibre); avec un temps de traitement ne dépassant pas 90s.

Donc on peut conclure que dans le procédé thermosol, pendant la phase de séchage, en fonction du temps et de la température il se produit une fixation partielle (cas du colorant rouge) et dans certains cas, cette fixation est importante (cas du colorant bleu et jaune). La fixation finale se fera pendant le thermosolage grâce à l'intensificateur (l'urée). Le procédé de thermosol assure un haut degré de fixation des colorants dans la fibre, une hydrolyse minimale de colorant en l'absence de l'humidité au cours du traitement thermique à air chaud.

CHAPITRE IV

COMBINAISON DES COLORANTS ET DETERMINATION DES CONCENTRATIONS DANS LE MELANGE

Chapitre IV

Combinaison des colorants et détermination des concentrations dans le mélange

La couleur d'un tissu fait partie des critères de son acceptation par le client. Les couleurs vives de mode s'obtiennent avec un mélange de colorants de base. Pour combiner ces colorants, il est nécessaire de connaître le comportement de chaque colorant ainsi que sa combinabilité.

Dans le chapitre III on a étudié la fixation de chaque colorant en fonction de la température et du temps par photocolorimétrie. Mais le problème se pose quand il s'agit d'un mélange de colorants: leur démontage et leur analyse photocolorimétrique deviennent plus difficiles et plus complexes.

Dans ce but , on a analysé nos échantillons par spectrophotométrie pour obtenir les courbes de réflectance afin de déterminer l'intensité de la couleur (K/S)des colorants individuels et dans le mélange.

IV.1 Détermination des courbes de réflectance et des coefficients K/S

IV.1.1 Détermination des courbes de réflectance

La couleur est une sensation subjective. En effet, la couleur perçue par une personne regardant un échantillon dépend de trois facteurs: la source lumineuse éclairant l'échantillon, l'échantillon lui même et, enfin, l'observateur.

Dans les mesures instrumentales de la couleur, la réflectance spectrale de l'échantillon est mesurée en référence au standard blanc. Ces données de réflectance sont alors utilisées pour décrire quantitativement la couleur en termes de valeurs tristimulus [48].

Donc la couleur de l'objet est définie par sa courbe de réflectance qui est le rapport entre les intensités lumineuses, incidentes et réfléchies.

La courbe de réflectance doit être déterminée pour chaque colorant utilisé avant de faire la synthèse colorée (figures 9 à 24).

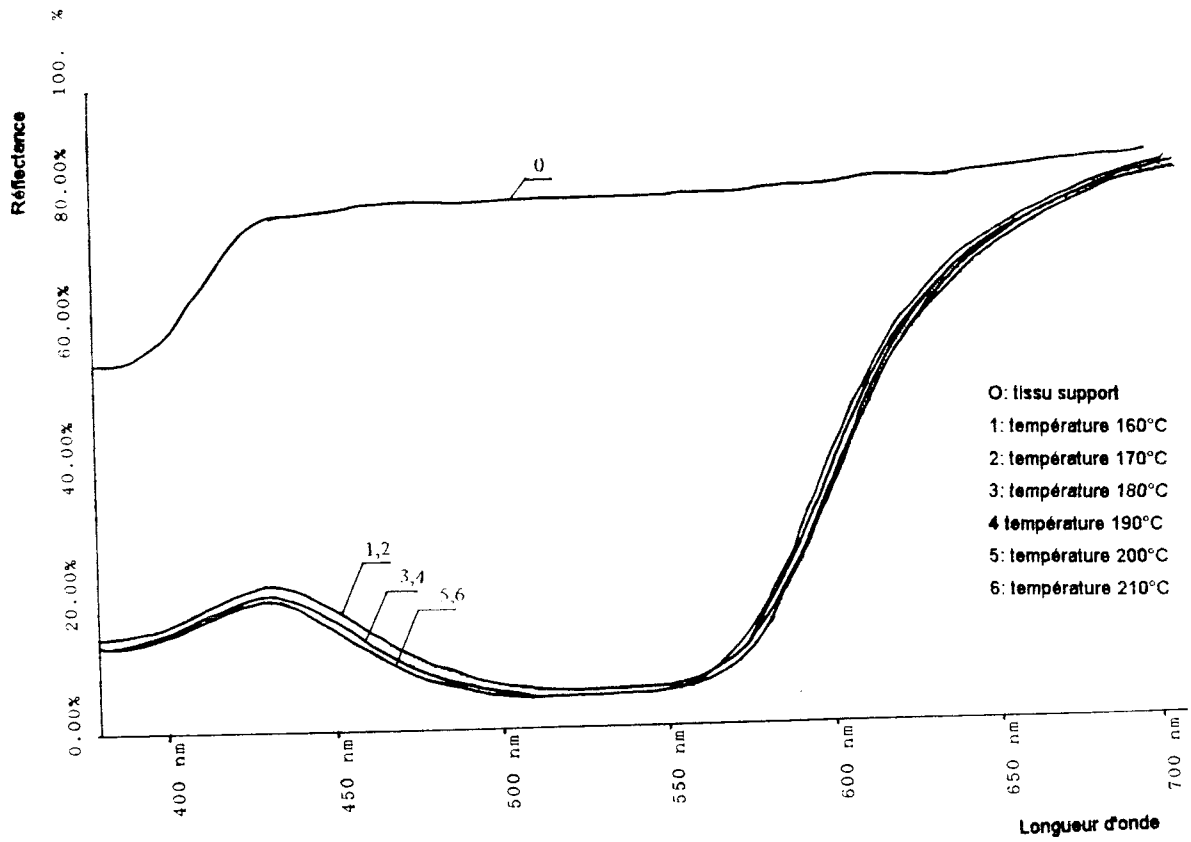


Fig. 9: Courbes de réflectance du colorant rouge Rémazol sur tissu coton.

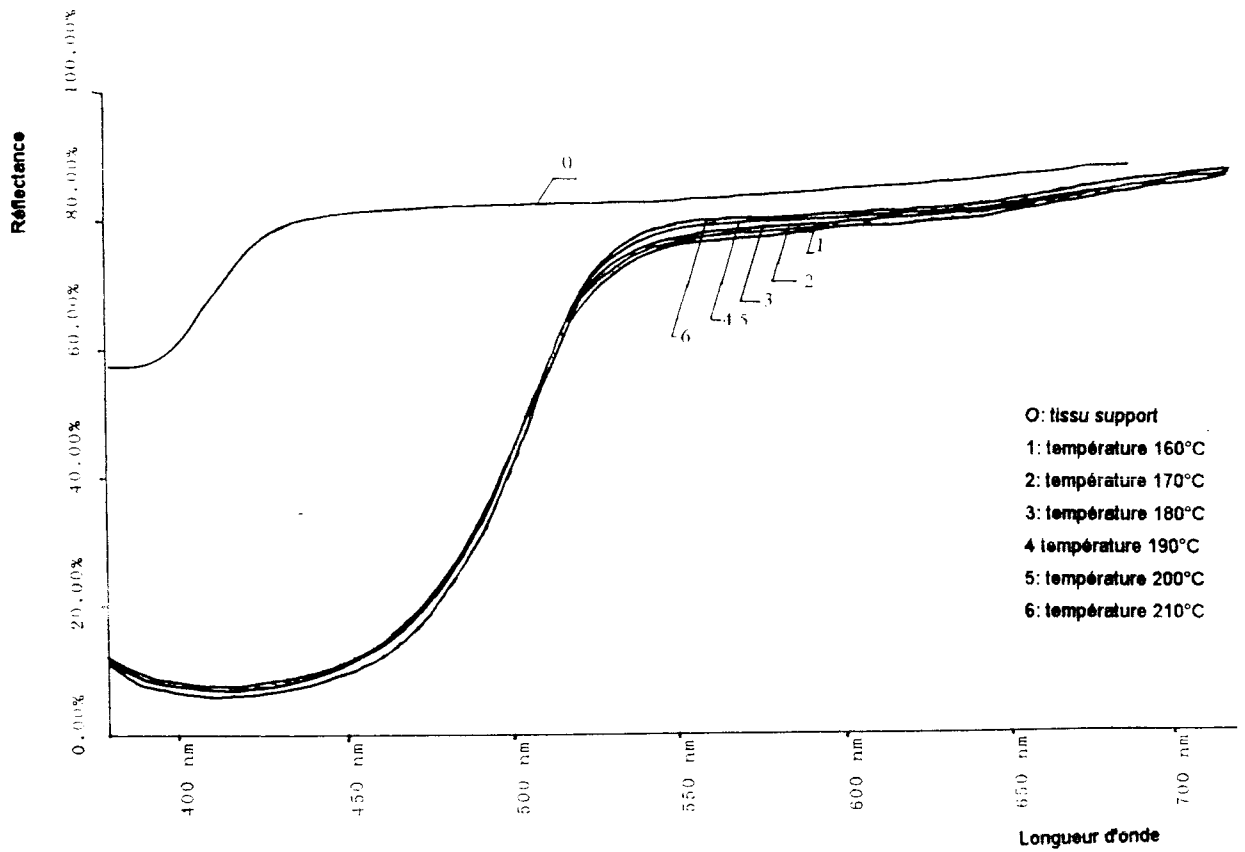


Fig.10: Courbes de réflectance du colorant jaune Rémazol sur tissu coton.

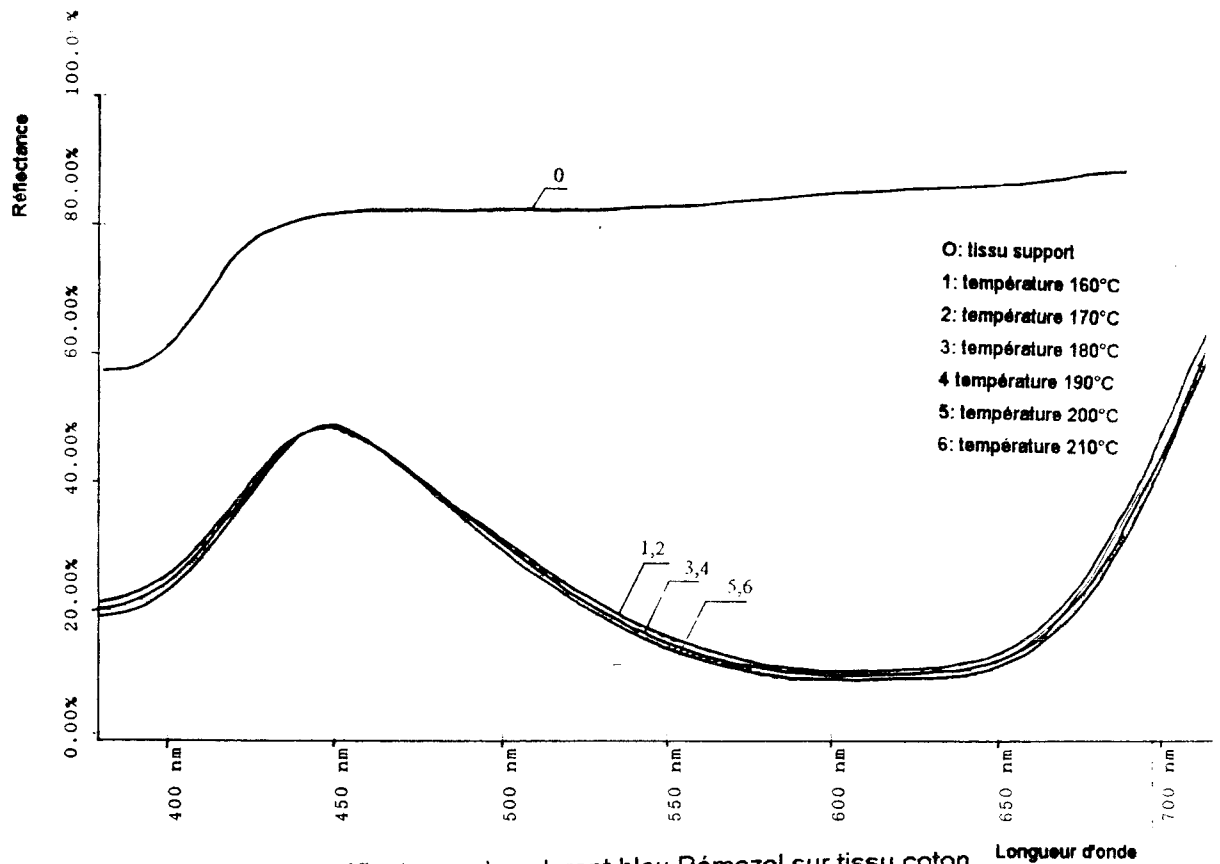


Fig.11: Courbes de réflectance du colorant bleu Rémazol sur tissu coton. Longueur d'onde

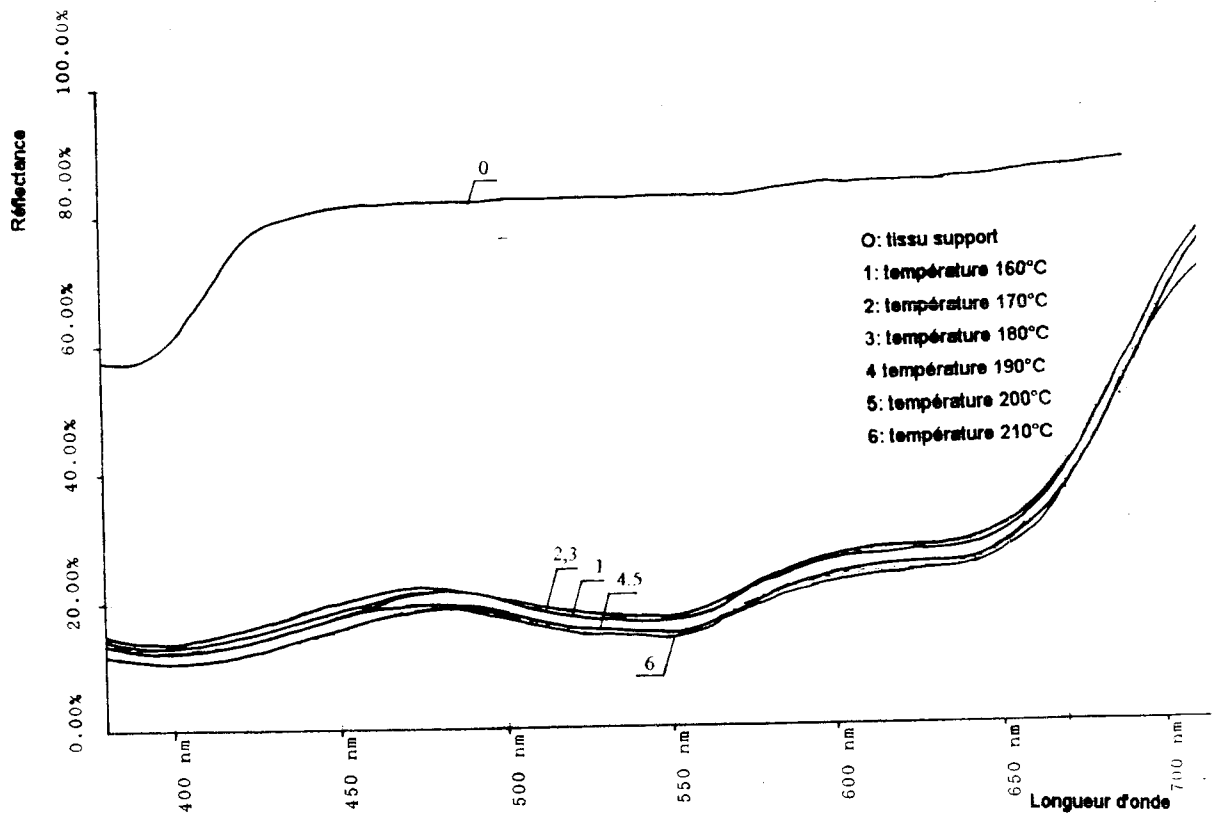


Fig.12: Courbes de réflectance du mélange des trois colorants Rémazol sur tissu coton. Longueur d'onde

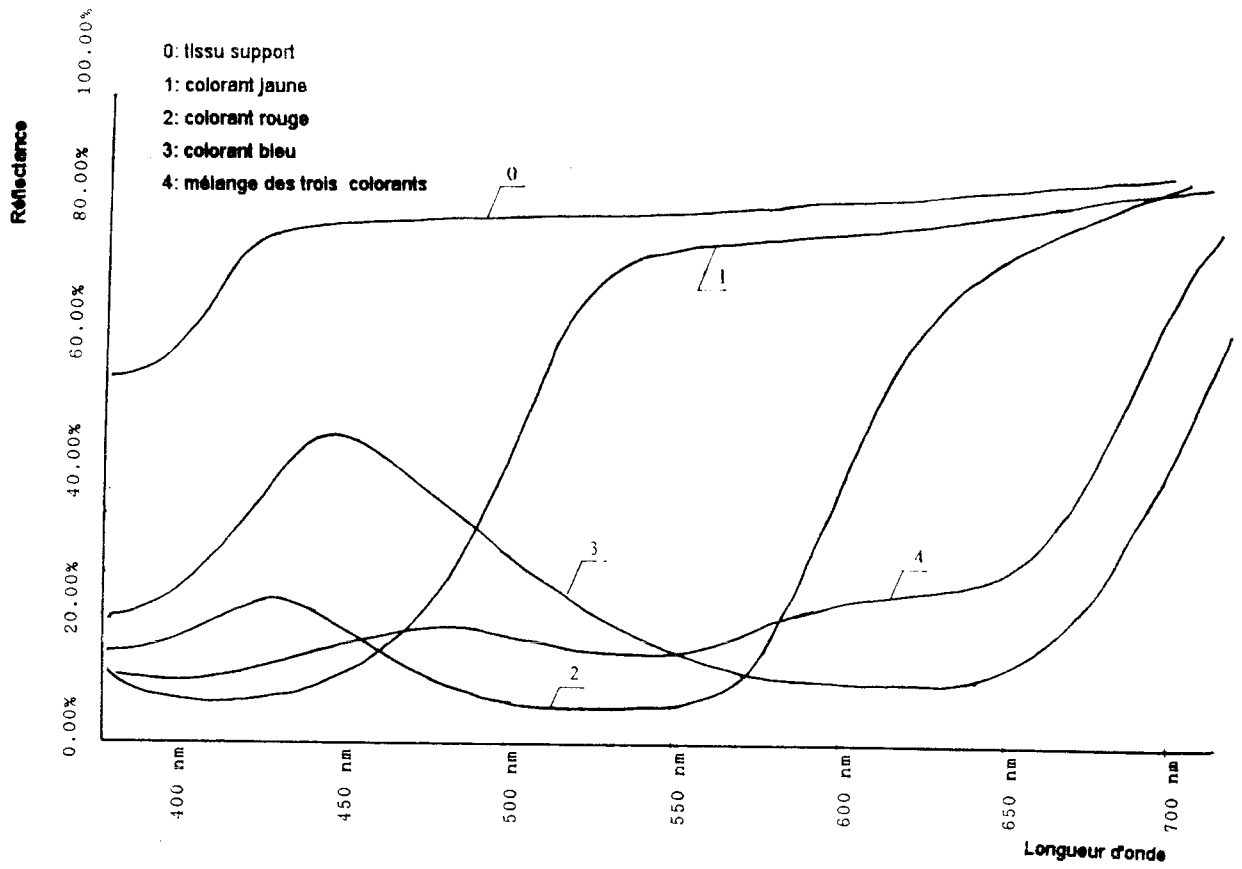


Fig. 13: Comparaison des courbes de réflectance des colorants Remazol à la température 200°C sur tissu coton.

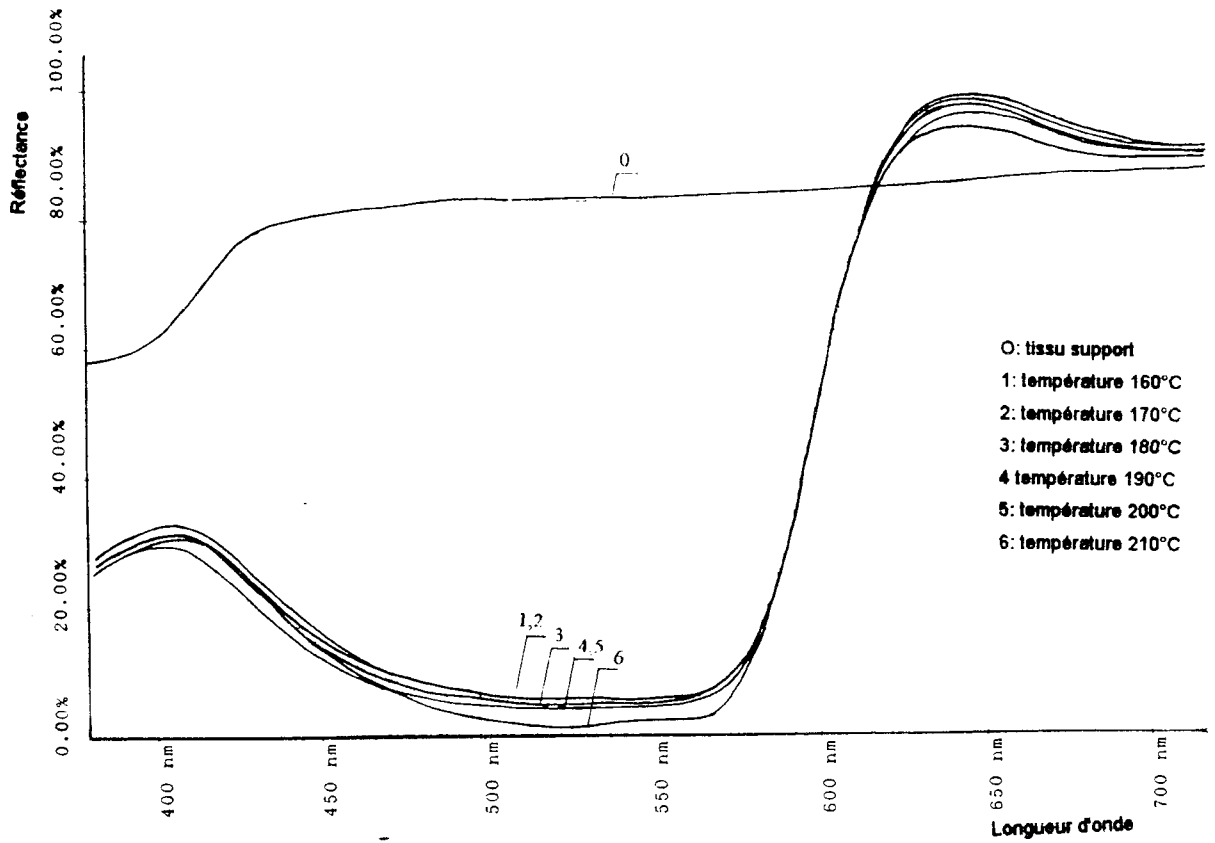


Fig. 14: Courbes de réflectance du colorant rouge Palanil sur tissu polyester.

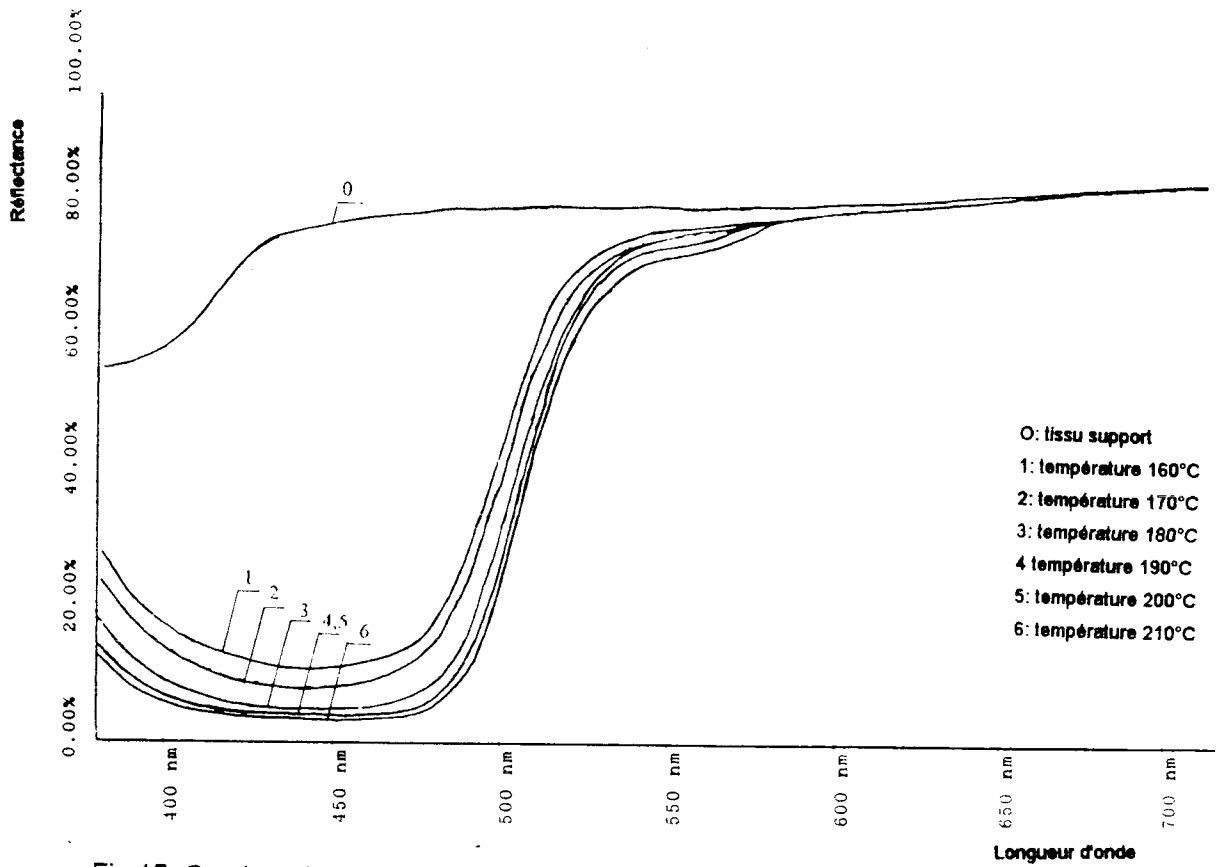


Fig.15: Courbes de réflectance du colorant jaune Palanil sur tissu polyester.

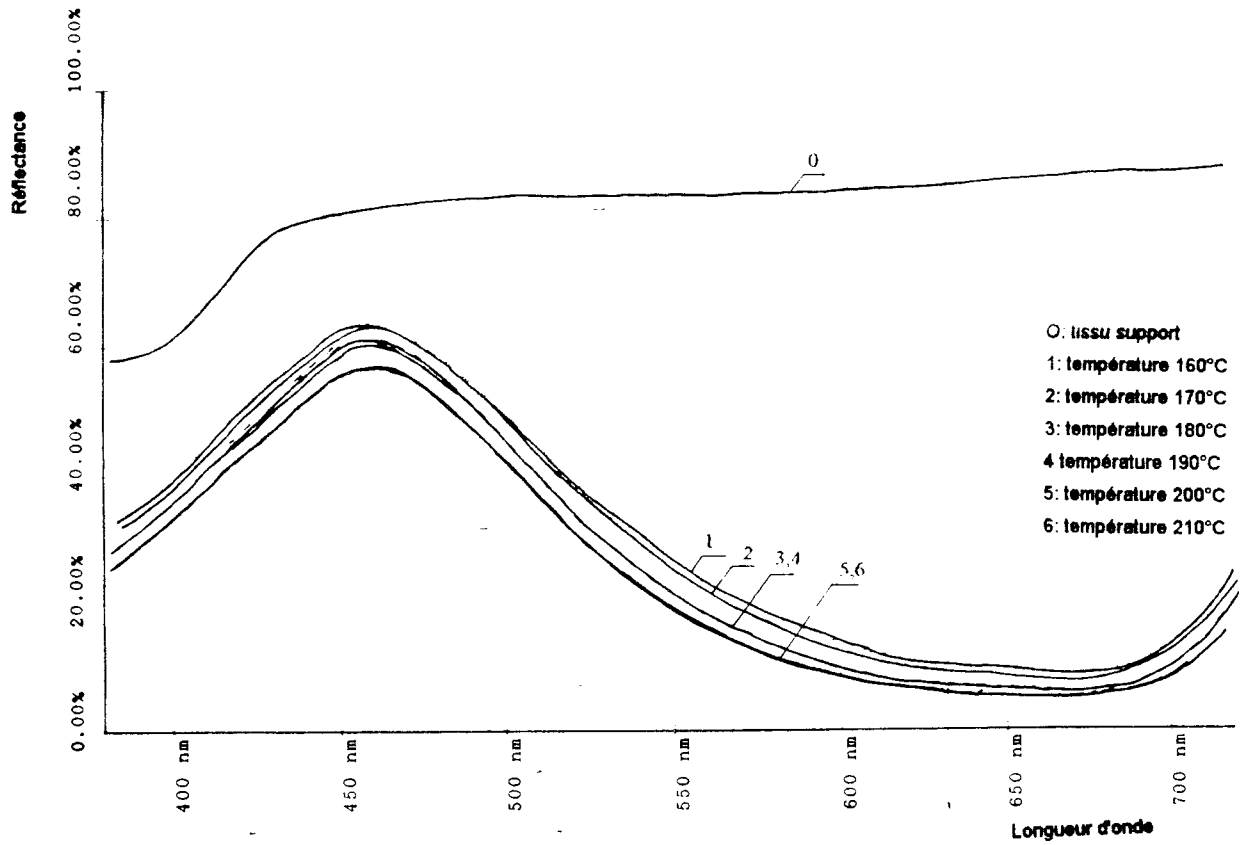


Fig.16: Courbes de réflectance du colorant bleu Palanil sur tissu polyester.

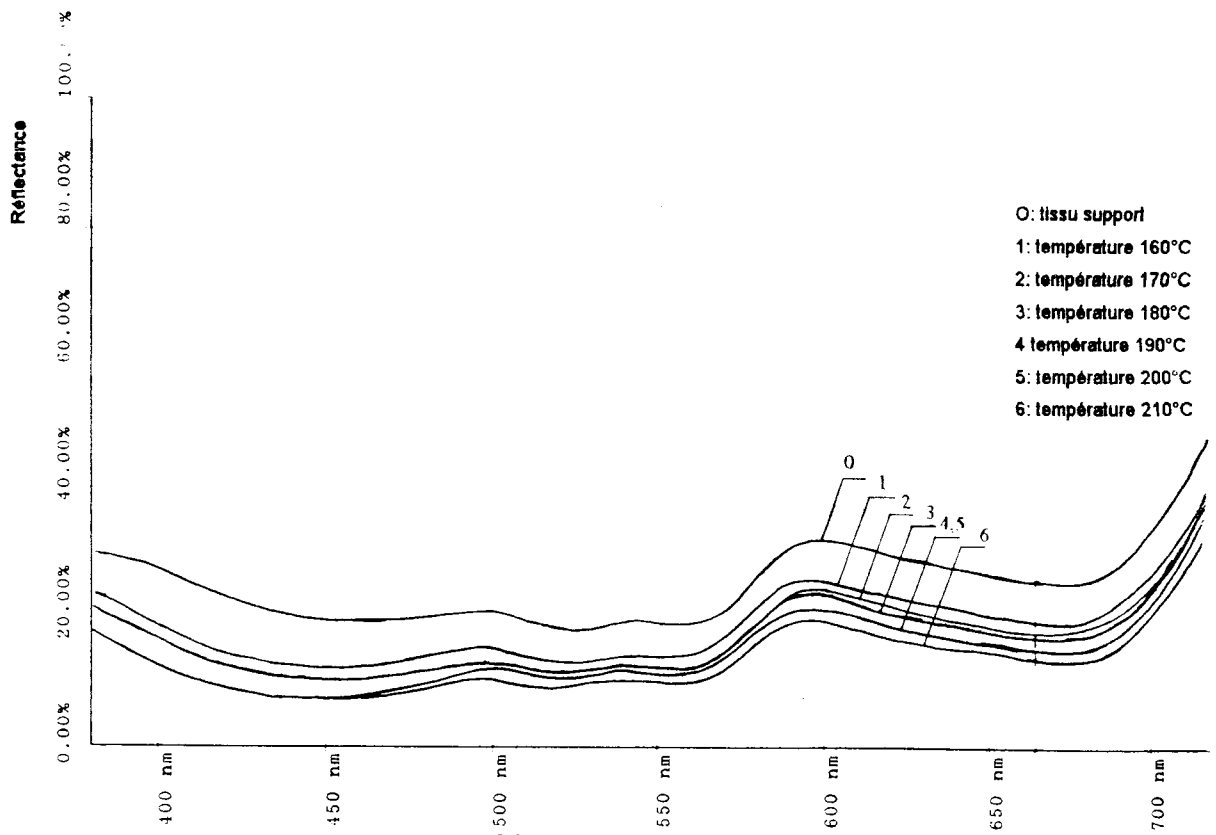


Fig. 17: Courbes de réflectance du mélange des trois colorants Palanil sur tissu polyester. Longueur d'onde

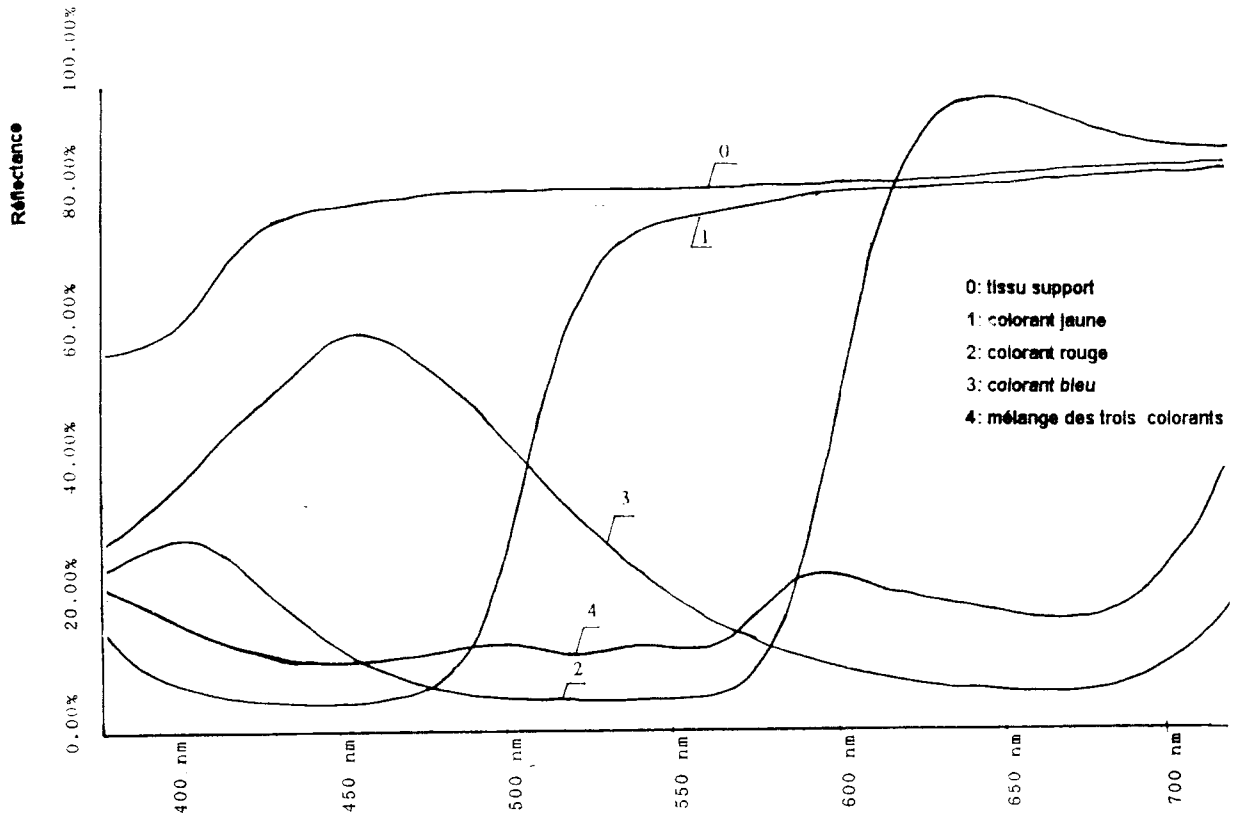


Fig. 18: Comparaison des courbes de réflectance des colorants Palanil à la température 200°C sur tissu polyester. Longueur d'onde

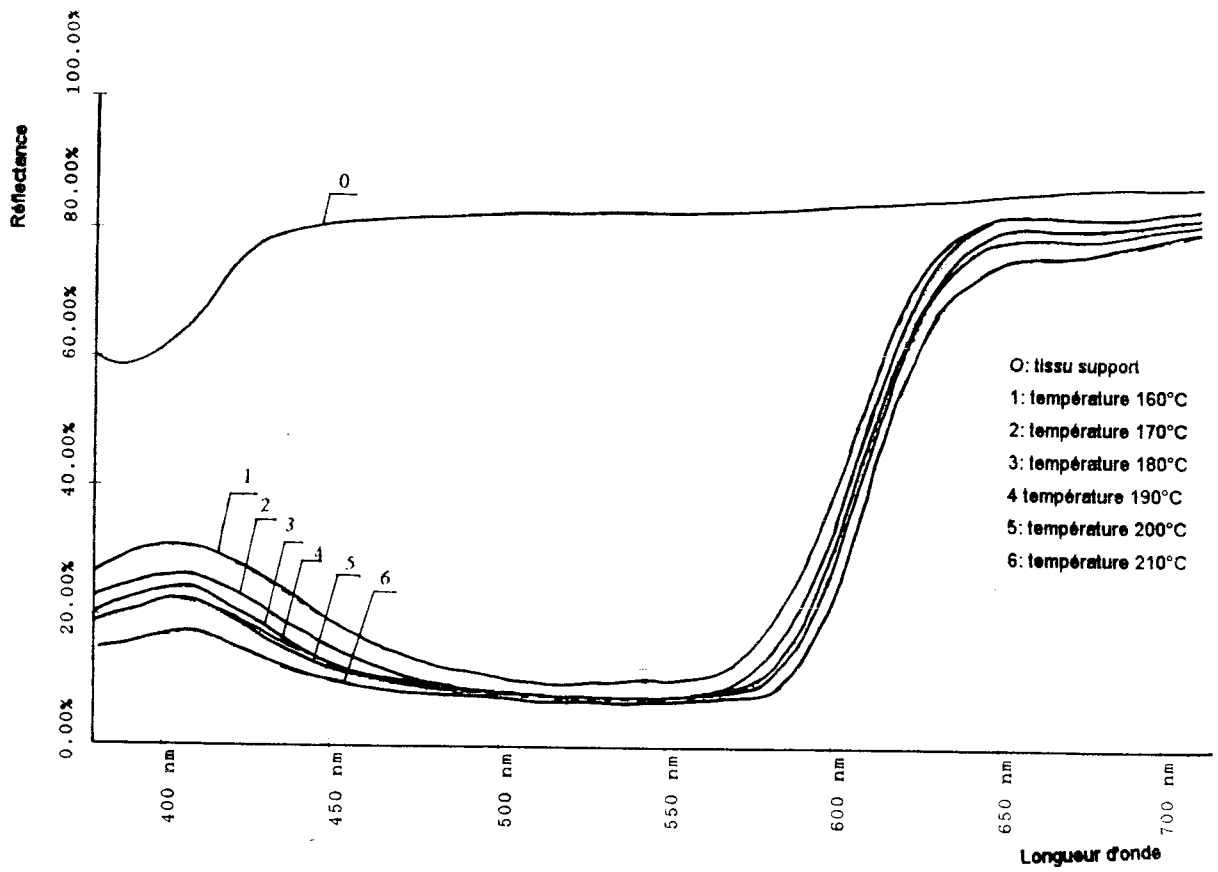


Fig.19: Courbes de réflectance du colorant rouge Palanil sur tissu mixte.

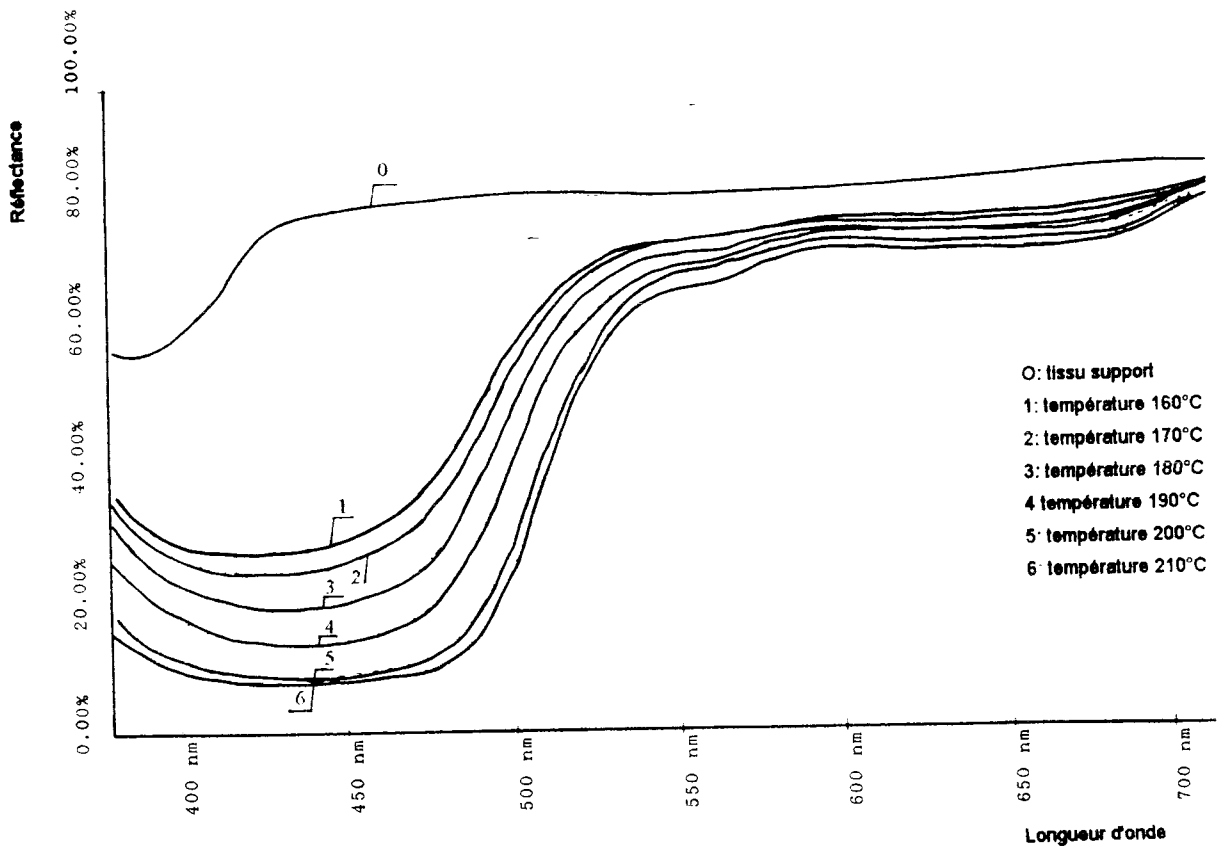


Fig.20: Courbes de réflectance du colorant Jaune Palanil sur tissu mixte.

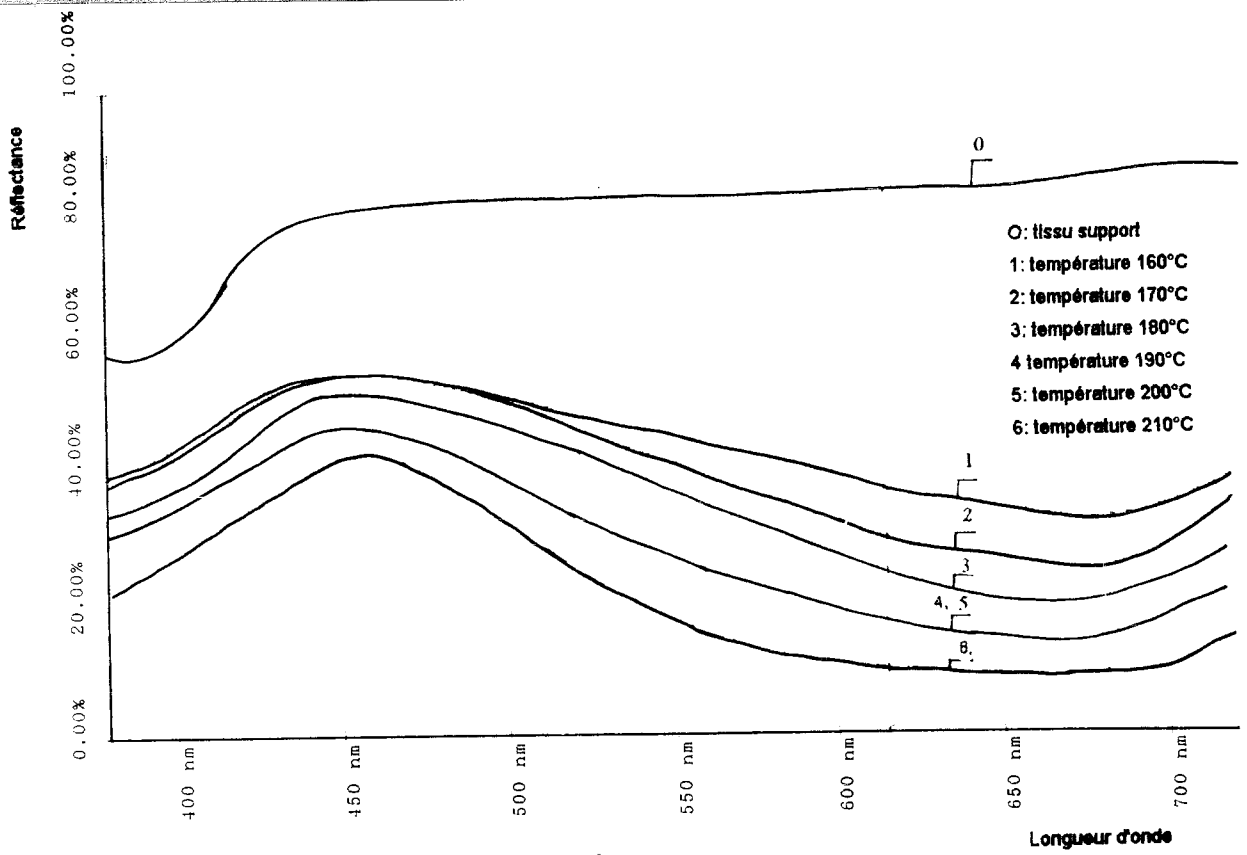


Fig.21: Courbes de réflectance du colorant bleu Palanil sur tissu mixte.

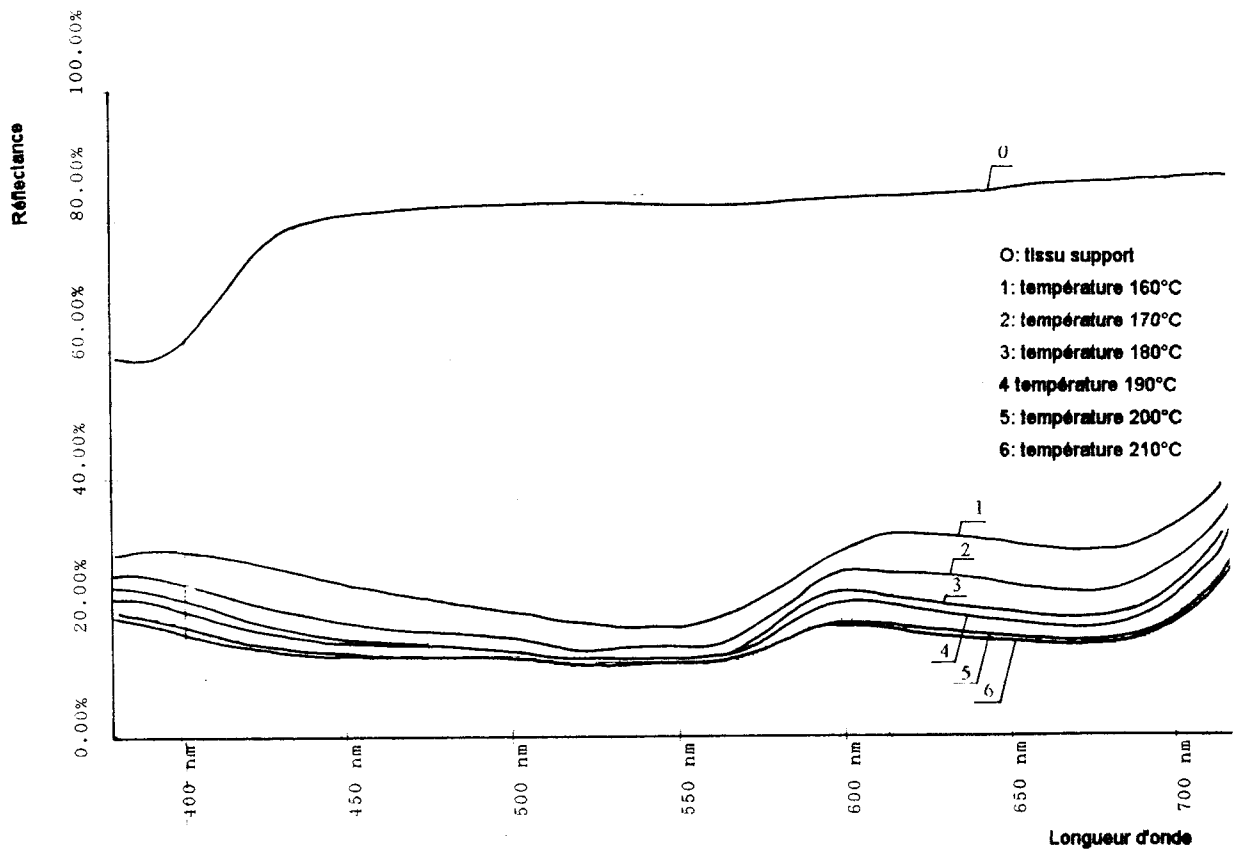


Fig. 22: Courbes de réflectance du mélange des trois colorants Palanil sur tissu mixte.

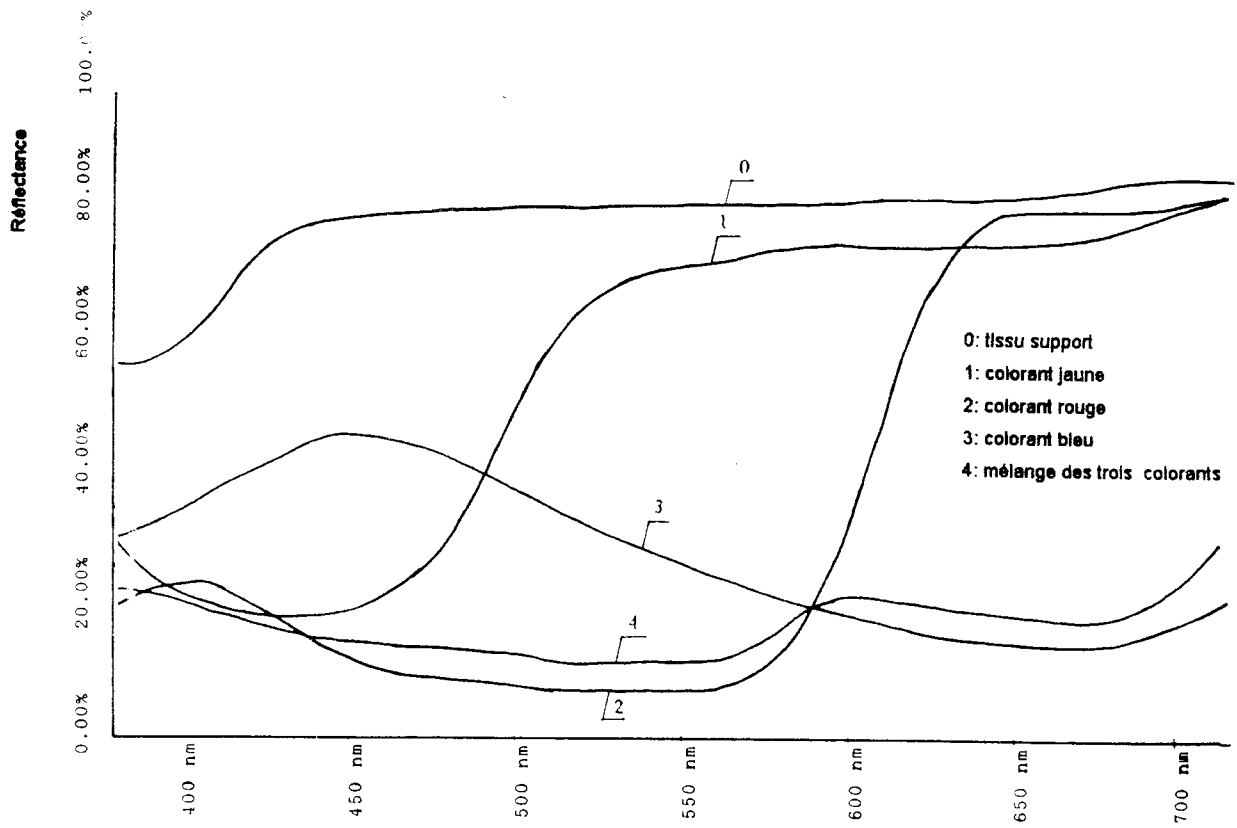


Fig. 23: Comparaison des courbes de réflectance des colorants Palanil à la température 200°C sur tissu mixte.

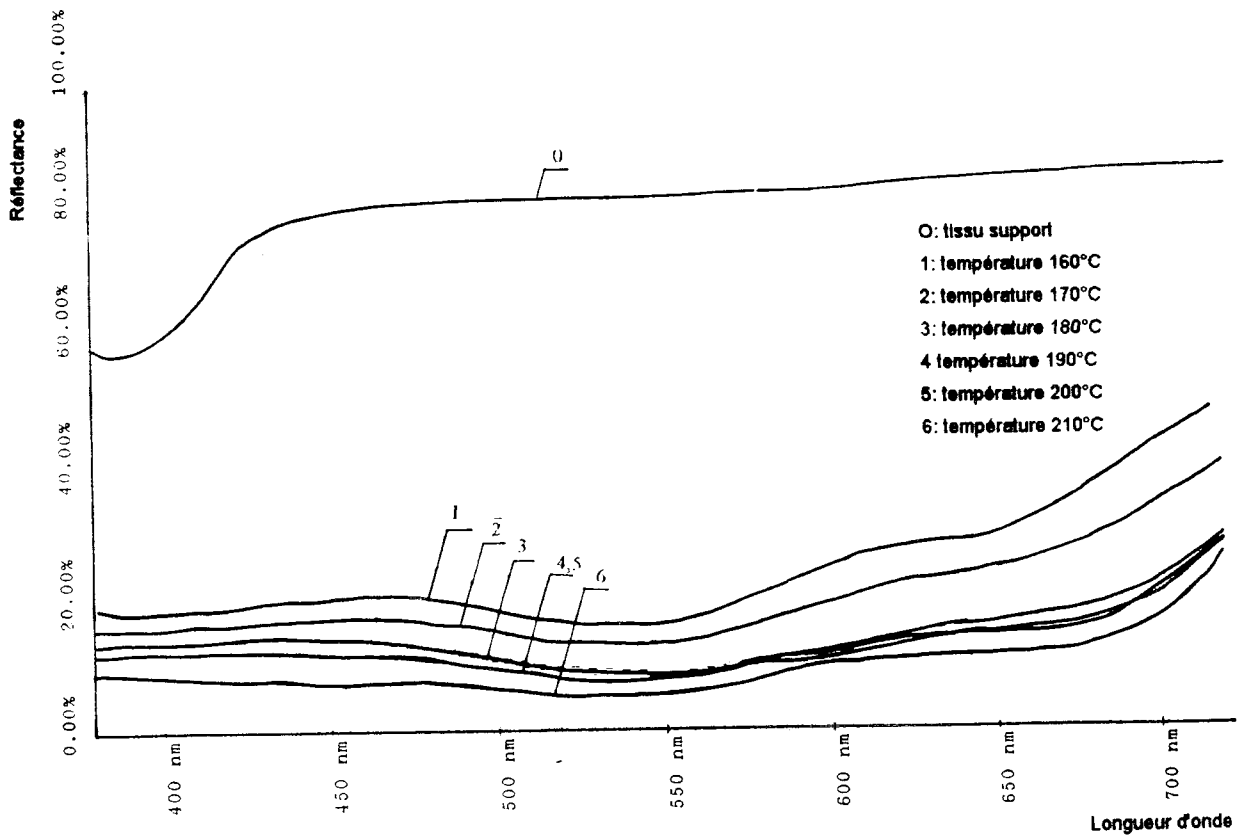


Fig. 24: Courbes de réflectance du mélange des colorants réactifs (Rémozol) et dispersés (Palanil) sur tissu mixte.

D'après ces courbes, on remarque que la température de traitement thermique influe légèrement sur les colorants réactifs (figure 9 à 12). La réflectance de la couleur ne change pas beaucoup et surtout aux hautes températures (les courbes sont confondues).

Tandis que pour les colorants dispersés, l'influence de la température est nettement ressentie (figure 14 à 22). La réflectance augmente au fur et à mesure qu'on augmente la température de thermosolage. Donc la nuance change en fonction du traitement thermique et se stabilise à la température 200°C (les courbes sont confondues).

Ces mêmes colorants dispersés se comportent différemment sur le tissu polyester (figure 14 à 17) et sur le tissu mixte (figure 19 à 22). Les courbes de réflectances sont plus élevées sur le tissu mixte que sur le tissu polyester.

Si on compare la réflectance des différentes couleurs (figure 13, 18 et 23), on remarque que le domaine d'absorption change d'une classe de colorant à une autre. Le colorant jaune rémazol absorbe dans la région visible 400 à 450 nm tandis que le jaune palanil absorbe aux longueurs d'ondes 400 à 475 nm. Le rouge rémazol absorbe dans la région de 500 à 550 nm mais le rouge palanil absorbe aux longueurs d'ondes 475 à 575 nm. Quand au bleu rémazol, la région d'absorption est 550 à 650 nm par comparaison au bleu palanil dont le domaine d'absorption est de 625 à 780 nm.

Quand on fait la synthèse colorée c'est à dire le mélange de ces six colorants sur le tissu mixte (figure 24), on obtient une couleur qui absorbe aux longueurs d'ondes 520 à 575 nm.

Donc d'après l'analyse de ces courbes de réflectance, on conclue que le changement de la température de thermosolage au cours du processus de teinture change la nuance, ce qui influe négativement sur la qualité de la marchandise. Une connaissance exacte de ces courbes permet d'éviter le danger de la reproduction de la couleur qui est le métamérisme .

IV.1.2 Détermination des coefficients K/S

Il est difficile de déterminer à quel moment la diffusion est achevée. Il est pratiquement impossible que le colorant se répartisse de façon absolument régulière dans les diverses fibrilles. L'homme du métier cherche ainsi à déterminer le moment où l'intensité de la teinture n'augmente plus.

En règle générale les colorants utilisés induisent à une absorption et une diffusion de la lumière incidente. La mise en équation des phénomènes interactifs de diffusion et d'absorption conduit à des développements et des résultats complexes.

Kubelka et Munk [49] ont défini une expression simplifiée applicable aux échantillons totalement diffusants:

$$\frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (8)$$

R : réflectance

K : grandeur optique, représentant l'adsorption de la lumière

S : grandeur optique, représentant la diffusion de la lumière.

Dans le cas des textiles, K dépend essentiellement de la concentration en colorant, S uniquement du support.

Cette expression, obtenue dans des conditions bien déterminées et pour une longueur d'onde donnée, est l'une des meilleures méthodes de corrélation entre la réflectance et la concentration.

A partir des courbes de réflectance et en s'appuyant sur cette expression, on a calculé les intensités de la couleur (K/S) des différents colorants utilisés.

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 25,26 et 27 et dans les tableaux 21,22 et 23 (annexe 4).

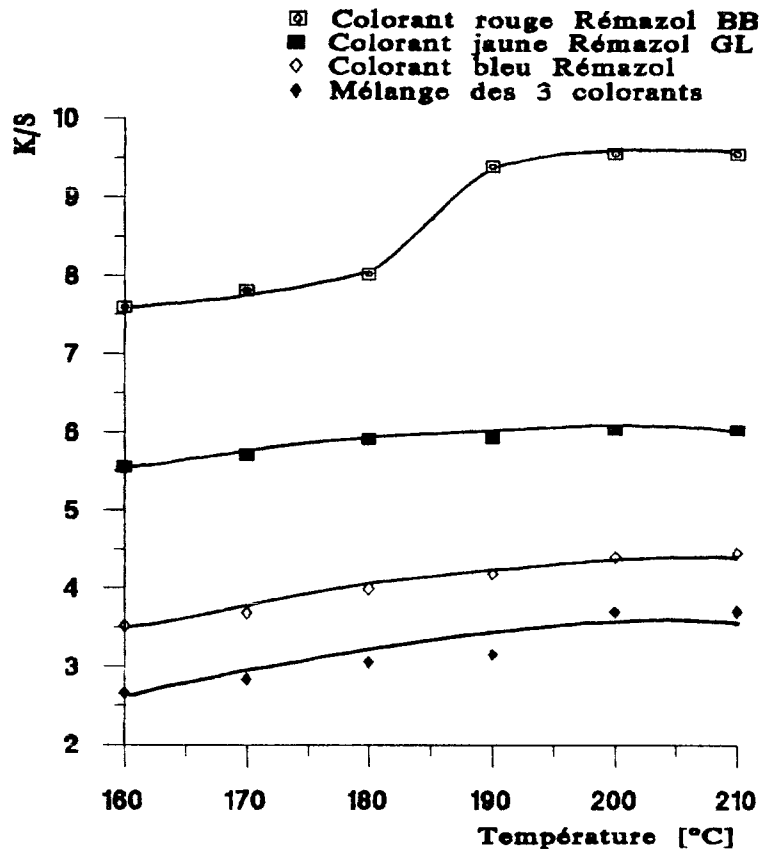


Fig. 25: Courbes K/S des colorants réactifs sur tissu coton. $\tau=60s$

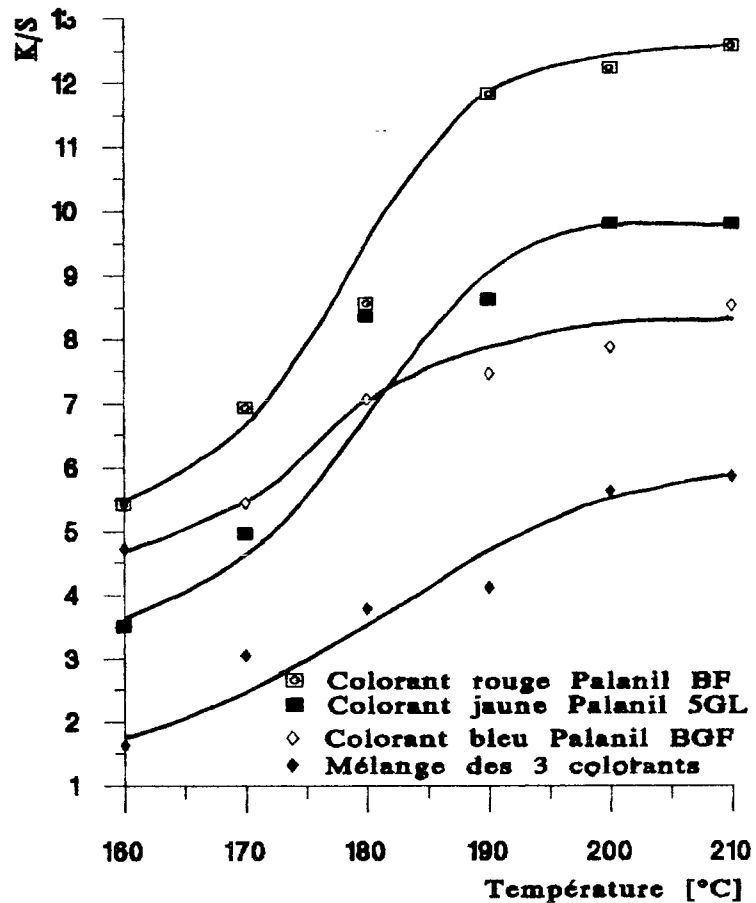


Fig. 26: Courbes K/S des colorants dispersés sur tissu polyester. $\tau=60s$

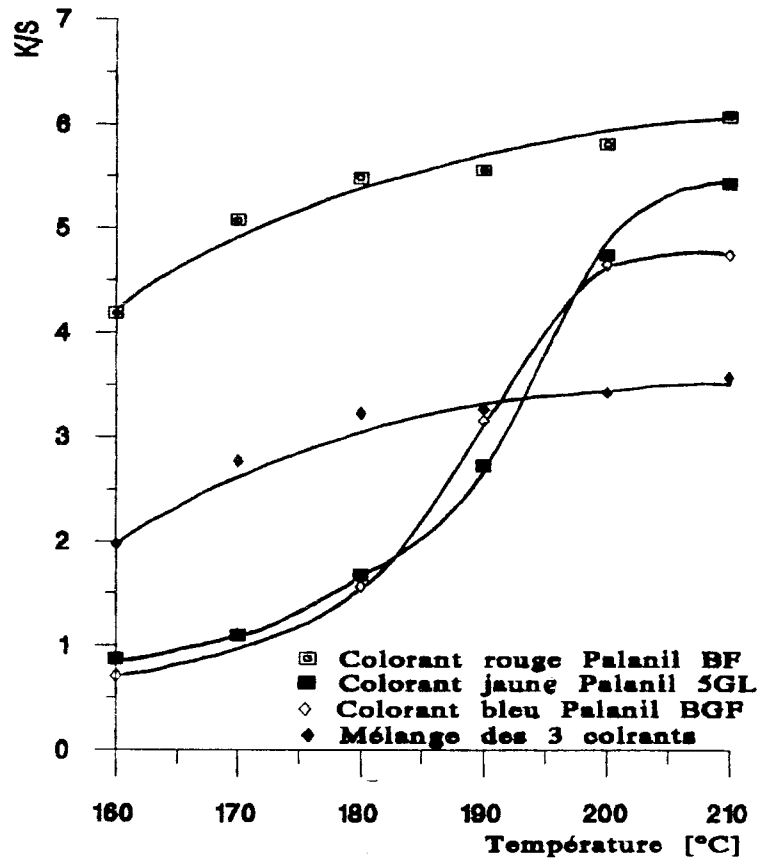


Fig. 27: Courbes K/S des colorants dispersés sur tissu mixte. $\tau=80s$

L'analyse de ces courbes montre que la température de thermosolage améliore nettement l'intensité de la couleur puisque K/S croît au fur et à mesure qu'on augmente la température. A partir de 200°C il y a une stabilisation de la nuance, ceci est en conformité avec les résultats présentés dans le chapitre III.

Le comportement de ces colorants aux traitements thermiques est toujours vérifié par l'analyse de ces courbes. L'intensité de la couleur (K/S) diffère d'un colorant à un autre, cela est dû à la différence de la structure et de la masse des colorants (III.1, III.2 et III.3).

Le phénomène de sublimation pour les colorants dispersés est toujours vérifié. Les colorants stables à la sublimation (colorant rouge) possèdent une intensité de la couleur élevée, K/S = 12,246 à la température 200°C (tableau 22) par rapport au colorant jaune (K/S=9,821) et au colorant bleu (K/S =7,892).

L'intensité de la couleur de ces mêmes colorants à la même température diminue sur le tissu mixte (tableau 23). Le colorant rouge possède un $K/S = 5,820$ à la température 200°C , le colorant jaune $K/S = 4,753$ et le colorant bleu $K/S = 4,662$. Donc le phénomène de transfert de colorant sur le tissu mixte est vérifié par ces courbes d'intensité de la couleur (K/S).

Il ressort de ces graphes que la courbe de mélange suit un cours parallèle aux courbes des colorants individuels. A partir de la température 200°C , K/S n'augmente plus, dans ce cas la répartition optimale est atteinte.

Néanmoins les courbes de mélange sont inférieures par rapport aux courbes individuelles. Ceci confirme l'analyse faite dans le chapitre III, à savoir: la différence de la structure des molécules des colorants, de la masse moléculaire et de la sublimation des colorants influe négativement sur la fixation des colorants dans le mélange.

Il convient donc, pour la synthèse d'une couleur, d'utiliser des colorants présentant le même comportement vis à vis de la température.

IV.2 Calcul des concentrations des colorants dans un bain de teinture pour la reproduction de la nuance.

La reproduction de la couleur dans nos entreprises textiles est une opération qui s'effectue de tout temps de façon empirique en effectuant une comparaison visuelle entre la référence et la reproduction.

De nos jours, les exigences de l'industrie textile moderne ne permettent plus d'effectuer cette délicate opération de cette façon.

Le besoin de reproduire la couleur de façon rapide, exacte et économique, trouve une réponse dans le système informatique.

Pour ce faire, on a essayé d'appliquer une méthode cohérente et rapide pour solutionner ce problème, tout en s'appuyant sur la loi de Lambert-Beer et l'équation de Kubelka et Munk.

D'après la loi de Lambert-Beer, la constante d'adsorption est proportionnelle à la concentration C du colorant dans le textile. Si l'on inclut dans une constante de proportionnalité A, la constante de diffusion qui est indépendante de la concentration en colorant, la relation entre la Réflectance R et la concentration C est donnée par la relation:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = AC \quad (9)$$

A: constante à déterminer empiriquement, elle dépend du colorant, de la longueur d'onde λ , du support et des conditions de teinture.

Les supports textiles n'étant pas d'un blanc parfait, il faut également tenir compte de l'adsorption propre du textile qui s'ajoute à celle du colorant.

Si K_t : constante d'adsorption du support

K_c : constante d'adsorption du colorant

on a:
$$\frac{K_t + K_c}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (10)$$

R: Réflectance du tissu teint

R_t : Réflectance du tissu non teint

comme
$$\frac{K_t}{S} = \frac{(1 - R_t)^2}{2R_t} \quad (11)$$

alors
$$\frac{K_c}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} - \frac{(1 - R_t)^2}{2R_t} \quad (12)$$

Si les teintures ne sont pas trop faibles (concentration > 0,5%) l'adsorption du support peut en général être négligée.

L'équation de Kubelka et Munk est également valable pour un mélange de colorants. Dans ce cas K représente la constante d'adsorption du mélange formé par addition des constantes d'adsorption de chacun des colorants et du matériau textile.

Pour un mélange de n colorant on a:

$$K = K_1 + K_2 + K_3 + \dots + K_n + K_t \quad (13)$$

$K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$: Constantes d'adsorption des n colorants.

K_t : Constante d'adsorption du support textile.

En désignant respectivement par $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$, les facteurs de proportionnalité pour les colorants référencés par les indices 1,2,3n, à une longueur d'onde donnée.

$$\text{on a } \frac{K_1}{S} = A_1 C_1 ; \frac{K_2}{S} = A_2 C_2 ; \frac{K_3}{S} = A_3 C_3 \dots \frac{K_n}{S} = A_n C_n \quad (14)$$

$$\text{alors } \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} = \frac{K_1 + K_2 + K_3 + \dots + K_n + K_t}{S} \quad (15)$$

$$\text{donc } \implies F(R) = A_1 C_1 + A_2 C_2 + A_3 C_3 + \dots + A_n C_n + F(R_t) \quad (16)$$

$A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$, sont obtenues à partir des réflectances mesurées pour les n colorants à la même longueur d'onde λ , après déduction de l'adsorption propre du support.

Pour calculer les n concentrations des colorants dans le mélange on doit établir pour n longueur d'ondes (λ) différentes, l'équation définie plus haut.

Si on introduit $F(R_t)$ dans $F(R)$ en d'autre termes en déduisant l'adsorption propre du support, on obtient le système suivant qui permet de définir pour chaque domaine de longueur d'onde une équation correspondant à la contribution de chaque colorant:

$$\lambda_1 \implies F(R_1) = A_{11}C_1 + A_{12}C_2 + A_{13}C_3 + \dots A_{1n}C_n$$

$$\lambda_2 \implies F(R_2) = A_{21}C_1 + A_{22}C_2 + A_{23}C_3 + \dots A_{2n}C_n$$

$$\lambda_3 \implies F(R_3) = A_{31}C_1 + A_{32}C_2 + A_{33}C_3 + \dots A_{3n}C_n \quad (17)$$

$$\lambda_n \implies F(R_n) = A_{n1}C_1 + A_{n2}C_2 + A_{n3}C_3 + \dots A_{nn}C_n$$

Ces concentrations $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ de chaque colorant peuvent alors être déterminées en résolvant les équations ci-dessus.

Ce système peut aisément être résolu en inversant la matrice des coefficients A_{ij} par ex: pour trois longueurs d'ondes et trois colorants on a:

$$(A_{ij})^{-1} = (q_{ij}) = \begin{matrix} q_{11} & q_{12} & q_{13} \\ q_{21} & q_{22} & q_{23} \\ q_{31} & q_{32} & q_{33} \end{matrix} \quad (18)$$

On peut alors écrire la relation simple

$$\begin{aligned} C_1 &= q_{11} F(R_1) + q_{12} F(R_2) + q_{13} F(R_3) \\ C_2 &= q_{21} F(R_1) + q_{22} F(R_2) + q_{23} F(R_3) \\ C_3 &= q_{31} F(R_1) + q_{32} F(R_2) + q_{33} F(R_3) \end{aligned} \quad (19)$$

Pour effectuer une reconstruction strictement non métamère, le nombre de domaines spectraux et de colorants utilisés doit être le plus élevé possible. Le traitement des équations ou matrices de grandes dimensions sera préférentiellement effectué sur un ordinateur afin de minimiser l'écart entre les deux spectres de réflectance.

Dans ce but, on a élaboré un programme informatique (annexe 5) qui nous permet de calculer les concentrations des colorants dans un mélange.

D'après le programme élaboré on a déterminé les concentrations des différents colorants (bleu, rouge, jaune) mélangés dans un même bain de teinture.

Les résultats se trouvent dans les tableaux 24, 25, 26 et 27.

Tableau 24: Calcul des concentrations dans un mélange de colorants réactifs sur coton.

Temp. °C	Longueur d'onde nm	Réflectance en %					Concentration dans le mélange %
		tissu de référence	tissu support (blanc)	Rouge Rémozol $C_1=1,4\%$	Jaune Rémozol $C_2=1,4\%$	Bleu Rémozol $C_3=1,4\%$	
160	410	14,62	66,91	18,91	07,67	30,13	$C_1=0,285$
	520	18,16	82,56	05,84	67,16	24,40	$C_2=0,499$
	600	26,75	84,83	37,14	81,11	11,14	$C_3=0,361$
170	410	13,51	66,91	18,85	07,50	29,79	$C_1=0,299$
	520	17,45	82,56	05,69	66,86	24,34	$C_2=0,552$
	600	26,28	84,83	37,07	81,04	10,76	$C_3=0,356$
180	410	12,69	66,91	18,84	07,27	29,07	$C_1=0,293$
	520	17,38	82,56	05,56	66,17	23,30	$C_2=0,593$
	600	26,13	84,83	36,74	80,64	10,11	$C_3=0,332$
190	410	42,52	66,91	17,35	07,26	28,58	$C_1=0,289$
	520	15,73	82,56	04,82	66,05	23,09	$C_2=0,588$
	600	23,88	84,83	36,21	79,70	09,74	$C_3=0,375$
200	410	11,12	66,91	17,18	07,14	28,47	$C_1=0,287$
	520	15,51	82,56	04,74	65,56	22,39	$C_2=0,605$
	600	23,12	84,83	35,15	79,03	09,33	$C_3=0,374$
210	410	10,98	66,91	17,07	06,18	27,69	$C_1=0,295$
	520	15,23	82,56	04,74	65,14	22,13	$C_2=0,594$
	600	22,83	84,83	35,02	78,57	09,23	$C_3=0,376$

Tableau 25 : Calcul des concentrations dans un mélange de colorant dispersés sur polyester.

Temp. °C	Longueur d'onde nm	Réflectance en %					Concentration dans le mélange %
		tissu de référence	tissu support (blanc)	Rouge Palanil $C_1=1,8\%$	Jaune Palanil $C_2=1,8\%$	Bleu Palanil $C_3=1,8\%$	
160	440	20,50	79,69	22,32	11,23	59,17	$C_1=0,566$
	520	18,24	83,50	07,83	72,31	39,50	$C_2=0,554$
	670	25,44	86,88	97,30	86,06	08,81	$C_3=0,415$
170	440	12,87	79,69	18,89	08,45	58,27	$C_1=0,663$
	520	13,65	83,50	06,32	69,29	38,08	$C_2=0,823$
	670	20,11	86,88	96,52	86,00	07,80	$C_3=0,523$
180	440	10,93	79,69	18,83	05,35	56,26	$C_1=0,715$
	520	11,66	83,50	05,62	65,89	34,48	$C_2=0,621$
	670	17,73	86,88	95,99	85,93	06,22	$C_3=0,485$
190	440	10,12	79,69	18,17	05,21	55,96	$C_1=0,485$
	520	11,52	83,50	05,21	63,64	34,39	$C_2=0,719$
	670	17,58	86,88	94,72	85,88	05,92	$C_3=0,464$
200	440	07,75	79,69	17,40	04,63	54,65	$C_1=0,503$
	520	10,82	83,50	03,78	62,58	33,46	$C_2=0,896$
	670	15,25	86,88	94,51	85,46	05,64	$C_3=0,536$
210	440	07,52	79,69	16,30	04,10	51,81	$C_1=0,604$
	520	09,12	83,50	03,68	60,70	31,38	$C_2=0,815$
	670	13,50	86,88	91,73	85,32	05,25	$C_3=0,582$

Tableau 26 : Calcul des concentrations dans un mélange de colorants dispersés sur tissu mixte.

Temp. °C	Longueur d'onde nm	Réflectance en %					Concentration dans le mélange %
		tissu de référence	tissu support (blanc)	Rouge Palanil $C_1=1,8\%$	Jaune Palanil $C_2=1,8\%$	Bleu Palanil $C_3=1,8\%$	
160	440	24,73	79,90	23,23	28,83	54,02	$C_1=0,789$
	520	16,09	83,14	09,74	70,46	48,12	$C_2=0,767$
	670	28,56	86,63	82,76	81,03	32,13	$C_3=2,228$
170	440	18,57	79,90	18,28	25,29	53,16	$C_1=0,958$
	520	12,29	83,14	08,28	69,08	45,12	$C_2=0,965$
	670	21,95	86,63	82,68	79,75	25,10	$C_3=2,219$
180	440	15,18	79,90	15,57	19,36	53,13	$C_1=0,919$
	520	11,98	83,14	07,75	66,09	44,24	$C_2=1,068$
	670	18,47	86,63	82,49	78,05	20,23	$C_3=2,042$
190	440	13,50	79,90	14,76	13,64	47,52	$C_1=0,919$
	520	11,87	83,14	07,66	61,82	34,94	$C_2=0,863$
	670	17,05	86,63	80,76	77,49	12,18	$C_3=1,135$
200	440	13,33	79,90	14,12	08,79	41,05	$C_1=0,878$
	520	11,41	83,14	07,37	55,30	26,29	$C_2=0,504$
	670	14,50	86,63	79,09	76,13	08,90	$C_3=0,965$
210	440	12,73	79,90	11,31	07,80	40,39	$C_1=0,877$
	520	11,03	83,14	07,08	52,93	25,80	$C_2=0,351$
	670	14,04	86,63	76,59	74,99	08,75	$C_3=0,969$

On remarque que les concentrations changent d'une température à une autre, cela est dû probablement aux interactions entre les colorants.

Selon Daruwalla [50], dans la fibre cellulosique il y a une quantité de places limitées sur lesquelles le colorant direct peut s'absorber. La limite d'absorption est observé lorsque la quantité des colorants sur la fibre est de $5.10^{-3} + 19.10^{-3}$ mole/kg.

Il est connu aussi [51] que les colorants réactifs sont absorbés par la cellulose de manière analogue aux colorants directs. Ceci nous mène à supposer que la raison la plus probable de cette interaction est la concurrence entre les anions des colorants pendant l'absorption.

On remarque aussi qu'il y a plus de consommation de colorants dispersés que de colorants réactifs. Si on compare les résultats à la température de 200 ° C on a :

- Colorants réactifs sur coton , $C_1+C_2+C_3 = 1.356\%$ (tableau 24).
- Colorants dispersés sur polyester, $C_1+C_2+C_3 = 1.925\%$ (tableau 25).
- Colorants dispersés sur tissu mixte, $C_1+C_2+C_3 = 2.374\%$ (tableau 26)

Cette différence de concentration est expliquée par le fait que les colorants réactifs étant solubles et la fibre de coton étant hydrophile, la teinture pose moins de problèmes. Par contre les colorants dispersés sont insolubles et la fibre de polyester est hydrophobe, la teinture devient ainsi plus compliquée.

Sur le tissu mixte, la consommation des colorants dispersés est plus importante que sur le tissu polyester à cause de la sublimation et le transfert de colorant de la fibre cellulosique à la fibre polyester (chapitre III.2).

Après avoir analysé séparément l'influence de la température sur la consommation des colorants réactifs et dispersés sur les fibres de coton et de polyester, on a procédé à la teinture du tissu mixte avec ces colorants dans le même bain. Les résultats sont présentés dans le tableau 27.

On constate qu'entre la température 160 + 180 ° C la quantité de colorants dispersés est supérieure aux colorants réactifs. A partir de la température 190 + 210, les quantités de colorants réactifs augmentent.

Ceci peut être expliqué par des réactions chimiques entre colorants réactifs et dispersés ou d'un blocage des fibres cellulosiques par les colorants dispersés et les agents de dispersions absorbés [52] .

Quand la température est élevée (190 + 200 °C), les colorants dispersés subliment et se transfèrent de la cellulose au polyester et laissent ainsi la place aux colorants réactifs.

On remarque d'autre part que les concentrations diffèrent d'une température à une autre, mais les contributions sont plus ou moins homogènes à partir de la température 190°C. Ceci est en conformité avec les résultats du chapitre III.

Après analyse de ces résultats, la méthode de calcul employée s'avère plus efficace car elle permet de déterminer la consommation exacte des différents colorants dans le même bain ce qui facilite la reproduction de la nuance.

Tableau 27: Calcul des concentrations dans un mélange de colorants réactifs et dispersés sur tissu mixte coton/polyester.

Temp °C	Longueur d'onde λ nm	Réflectance en %							Concentration dans le mélange %	
		Tissu de référence	tissu support (blanc)	col. rouge Palanil C ₁ =1,8 %	Col. jaune Palanil C ₂ =1,8 %	Col. Bleu Palanil C ₃ =1,8 %	Col. rouge Réamazol C ₁ =1,4 %	Col. jaune Réamazol C ₂ =1,4 %		Col. bleu Réamazol C ₃ =1,4 %
160	410	18,89	65,57	30,93	28,30	44,73	18,91	07,67	30,13	C ₁ = 0,327
	440	20,53	79,90	23,23	28,83	54,02	22,12	09,77	47,89	C ₂ = 3,408
	520	17,13	83,14	09,74	70,48	48,18	05,84	67,16	24,40	C ₃ = 0,516
	540	16,76	83,21	10,45	75,25	46,10	06,14	77,93	18,60	C ₄ = 0,438
	600	25,68	84,25	35,74	78,63	42,22	37,14	81,11	11,14	C ₅ = 0,138
	670	35,26	88,63	82,78	81,03	32,13	81,07	84,72	21,34	C ₆ = 0,357
	410	16,42	65,57	26,49	25,54	40,12	18,85	07,50	28,79	C ₁ = 7,770
170	440	17,60	79,90	18,23	25,29	53,16	22,03	09,31	47,53	C ₂ = 2,590
	520	13,91	83,14	08,28	68,08	45,12	05,66	68,96	24,34	C ₃ = 0,646
	540	13,54	83,21	08,18	74,75	40,19	05,99	77,74	18,41	C ₄ = 0,383
	600	20,01	84,25	30,45	79,05	35,04	37,07	81,04	10,79	C ₅ = 5,440
	670	27,73	86,63	82,88	78,75	25,10	70,40	84,56	20,74	C ₆ = 0,476
	410	14,18	65,57	24,30	20,88	40,10	18,84	07,27	29,07	C ₁ = 0,221
	440	14,64	79,90	15,57	19,36	53,13	21,77	08,24	47,52	C ₂ = 1,922
180	520	09,85	83,14	07,75	66,09	44,24	05,56	66,17	29,30	C ₃ = 1,099
	540	09,35	83,21	07,95	72,78	39,87	05,85	77,25	17,45	C ₄ = 0,439
	600	12,16	84,25	28,81	77,70	27,24	36,74	80,64	10,11	C ₅ = 7,529
	670	17,61	86,63	82,49	78,05	20,23	80,25	84,38	19,71	C ₆ = 0,829
	410	14,17	65,57	22,41	15,52	38,91	17,35	07,26	28,58	C ₁ = 0,472
	440	14,48	79,90	14,76	13,64	47,52	20,26	08,47	47,51	C ₂ = 0,527
	520	08,27	83,14	07,66	61,82	34,94	04,82	68,05	23,09	C ₃ = 0,785
190	540	08,79	83,21	07,67	70,46	29,41	05,08	75,76	17,19	C ₄ = 0,521
	600	11,98	84,25	27,54	77,26	18,84	36,21	79,70	09,74	C ₅ = 0,542
	670	15,88	86,63	80,76	77,49	12,18	79,59	83,99	18,62	C ₆ = 0,659
	410	12,80	65,57	22,39	08,73	31,94	17,18	07,14	28,47	C ₁ = 1,063
	440	12,61	79,90	14,12	08,79	41,05	20,07	08,30	47,46	C ₂ = 1,258
	520	08,22	83,14	07,37	55,30	26,29	04,74	65,56	22,39	C ₃ = 0,430
	540	08,14	83,21	07,46	60,59	20,75	05,04	75,07	16,96	C ₄ = 1,088
200	600	10,85	84,25	28,29	76,02	11,25	35,15	79,03	09,33	C ₅ = 1,103
	670	15,28	86,63	79,09	76,13	08,90	79,34	83,18	16,27	C ₆ = 0,945
	410	08,68	65,57	17,43	08,42	31,28	17,07	08,18	27,69	C ₁ = 0,440
	440	07,90	79,90	11,31	07,80	40,38	19,77	07,91	47,27	C ₂ = 1,278
	520	05,58	83,14	07,08	52,93	25,80	04,74	65,14	22,13	C ₃ = 0,914
	540	05,63	83,21	08,91	66,44	20,12	05,02	74,34	16,32	C ₄ = 1,221
	600	10,01	84,63	21,21	74,72	10,77	35,02	78,57	08,23	C ₅ = 0,801
670	11,77	86,63	76,59	74,98	08,75	78,07	82,90	17,90	C ₆ = 0,642	

La garantie de qualité des couleurs est aujourd'hui l'un des problèmes les plus actuels et les plus importants dans l'industrie textile, et c'est aussi bien pour l'application des couleurs dans l'énoblissement textile que pour la transformation des textiles teints dans la confection.

Donc, grâce à l'outil informatique le technicien est rapidement informé et peut agir en conséquence pour la correction des recettes de teinture. Ainsi la qualité est contrôlée et l'effet économique est ressenti.

CHAPITRE V

INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET MECANIQUES DE LA FIBRE DE POLYESTER

Chapitre V

Influence du traitement thermique sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques de la fibre de polyester

Les propriétés mécaniques exceptionnelles des macropolymères textiles sont dues essentiellement à leur structure linéaire. Cette dernière permet aux macromolécules de se paralléliser au cours d'un étirage du fil, et donne ainsi aux interactions latérales moléculaires la possibilité de s'ordonner.

Pendant le processus de fabrication de la filature et du tissage, la fibre de polyester subit des variations affectant fondamentalement sa structure fine. Ces anomalies peuvent mener à des teintures irrégulières et à des stabilités dimensionnelles insuffisantes des matières textiles au cours de leur exploitation.

Pour relâcher ces tensions induites dans les matières textiles au cours des étapes précédentes du processus de fabrication du tissu, on fait la thermofixation. Cette opération permet la relaxation des fibres mais provoque un retrait de la matière textile. Ce retrait dépend des conditions dans lesquelles se réalise cette opération.

Les traitements thermiques sévères peuvent provoquer une certaine altération des propriétés. Cette altération peut être une conséquence d'une diminution de la longueur de la chaîne polymérique ou d'une destruction partielle de la texture physique de la fibre lorsqu'on atteint la température de ramollissement.

Nous avons étudié l'influence de ces paramètres sur les propriétés uniquement du polyester, parce que dans les conditions thermiques de la thermofixation (température $180 \div 220^{\circ}\text{C}$) la cellulose est stable. Cette stabilité est due aux interactions intramoléculaires intenses des chaînes glucosidiques voisines d'où la difficulté de rotation des structures cycliques autour des liaisons chimiques ordinaires.

Durant le traitement thermique la structure fine de la fibre de polyester passe par deux stades essentiels:

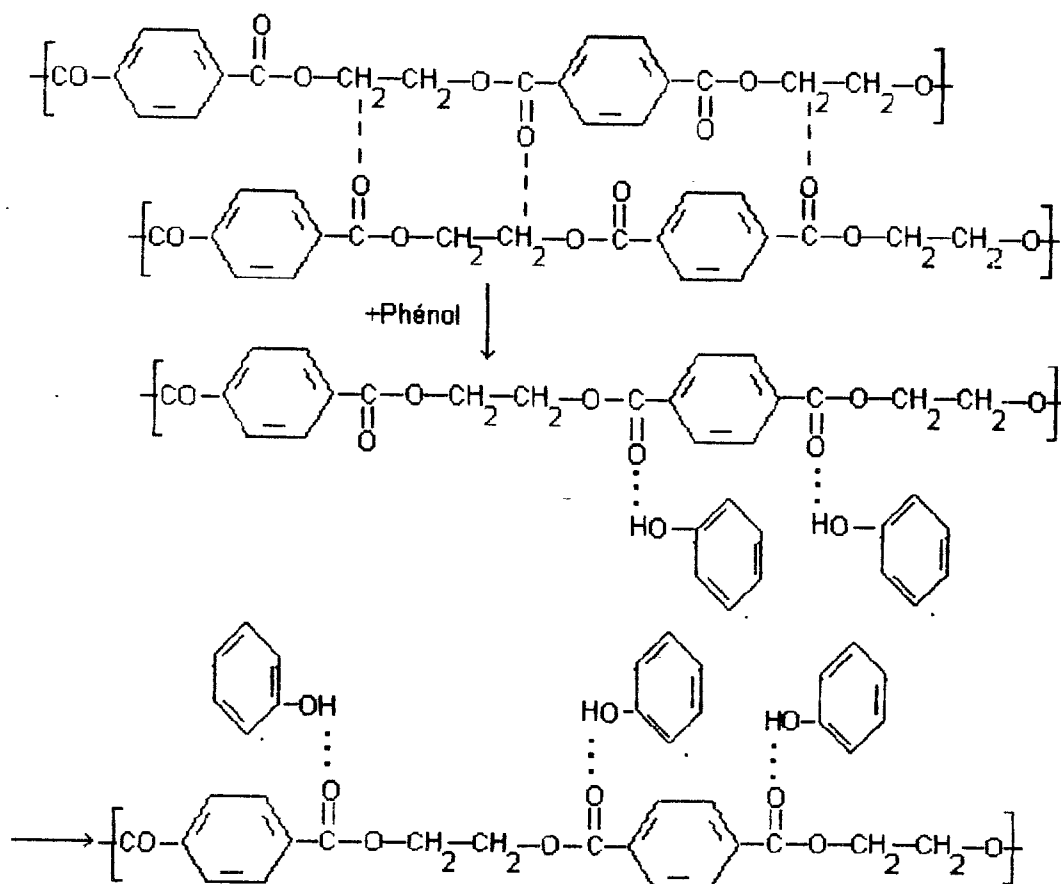
- Le premier c'est celui durant lequel se fait la relaxation des tensions entre les macromolécules et donc rupture instantanée des liaisons d'hydrogène.

- Le deuxième c'est celui durant lequel se fait l'agitation des molécules et des macromolécules pour chercher une position meilleure et donc il y a passage des phases amorphes en phases cristallines, ce qui permet le grandissement des cristallites.

V.1 Influence de la température et du temps de thermofixation sur le temps critique de dissolution du polyester (TCD).

Le TCD est le temps que met un fil de polyester pour se dissoudre dans un solvant. Pour nos essais, on a utilisé le phénol concentré à 100% à une température de 75°C pour les tissus thermofixés à des températures 200 et 210°C. Pour les tissus écrus et thermofixés à des températures 180 et 190°C, on a utilisé le phénol dilué avec le tétrachloréthane (50/50) à une température 60°C.

Le mécanisme de dissolution du polyester dans le phénols est représenté par la réaction:



Outre cela la destruction est accentuée lorsque le phénol attaque certaines liaisons covalentes à l'intérieur de la macromolécule elle même, cela ne se fait qu'à des températures supérieures à 60°C. A partir de ce seuil de température le phénol est capable de s'insérer entre les macromolécules à l'intérieur de la fibre.

Durant nos essais, on a remarqué que pour les tissus écrus et thermofixés à des températures 180 ÷ 190°C, le phénol à 100% provoque une destruction rapide du polyester, donc on obtient des TCD très petits, ce qui ne nous permet pas de faire la comparaison entre les différents temps de dissolution d'où l'utilisation du phénol à une concentration de 50%.

Pour les températures 200 ÷ 210°C, les TCD obtenus avec le phénol à 50% sont au contraire très grands. Donc on a utilisé le phénol à 100%.

Résultats et discussions

Les résultats de l'étude de l'influence de la température et du temps de traitement thermique sur le TCD de la chaîne et de la trame sont présentés dans les tableaux 28 et 29 (annexe 6) et sur les figures 28, 29, 30 et 31.

Remarque: Pour le tissu écri non thermofixé le TCD de la chaîne est de 11s celui de la trame est de 9s.

D'après les résultats obtenus on remarque que le TCD augmente en fonction de la température et du temps de thermofixation, mais l'influence de la température sur le TCD est plus importante que le temps.

D'après ces figures, on remarque que les droites obtenues aux températures 180, 190 et 200°C ont une inclinaison inférieure à celles des droites obtenues à la température 210°C. Cela signifie que la cristallisation est importante à la température 210°C.

N.B: l'équivalent d'une valeur de TCD de 20s dans les conditions d'essais (température 75°C, concentration du phénol 100%) est de plus de 300s dans les conditions (température 65°C, concentration du phénol 50%).

La valeur du TCD est considérée comme une mesure de la cohésion intermacromoléculaire globale de la fibre [53]. Plus cette dernière est élevée plus

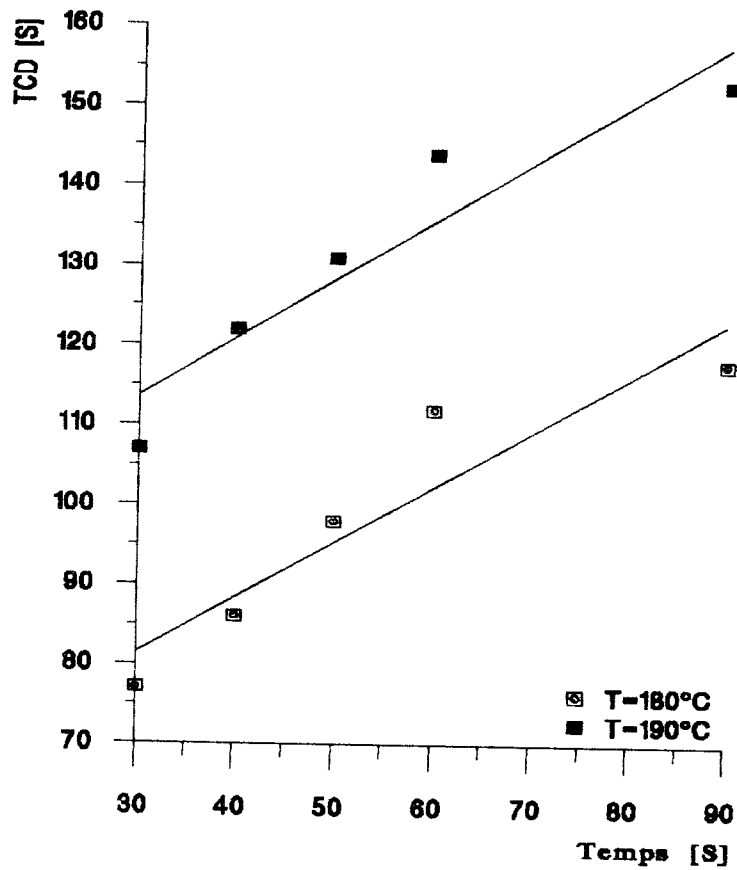


Fig 28: Influence de la température et du temps de thermofixation sur le TCD (sens chaîne).

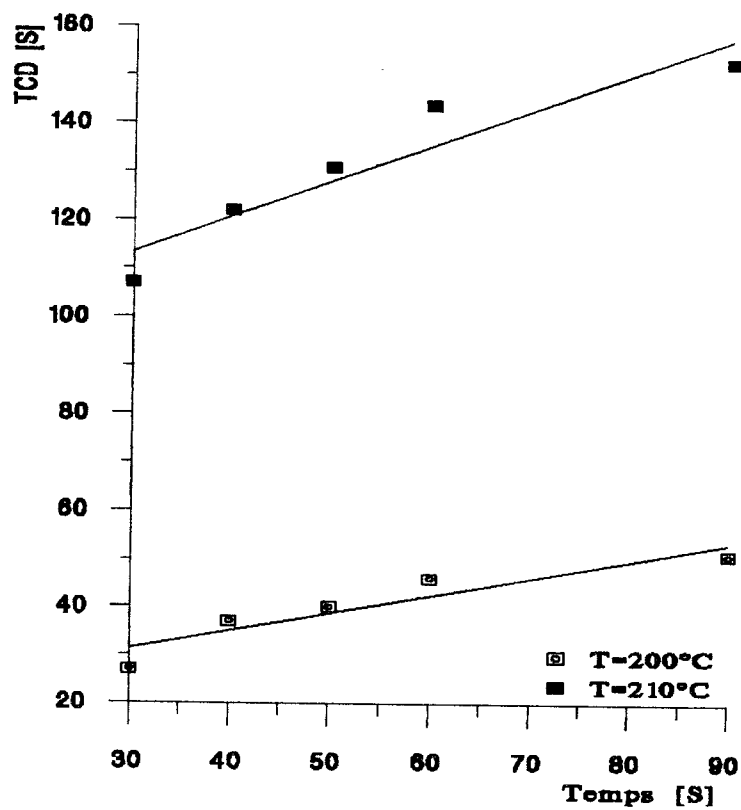


Fig 29: Influence de la température et du temps de thermofixation sur le TCD (sens chaîne).

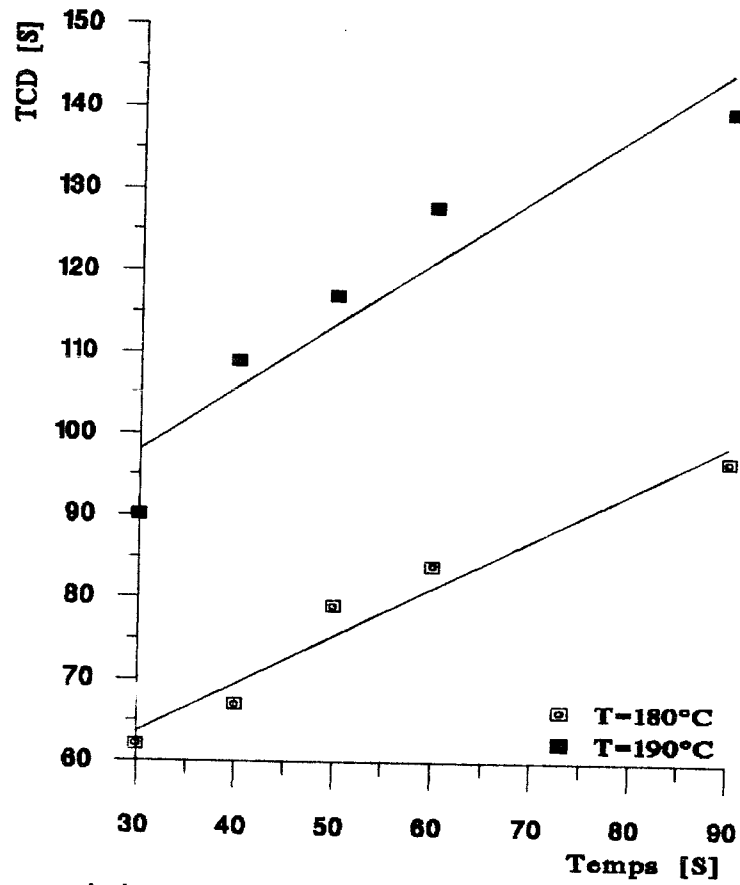


Fig 30: Influence de la température et du temps de thermofixation sur le TCD (sens trame).

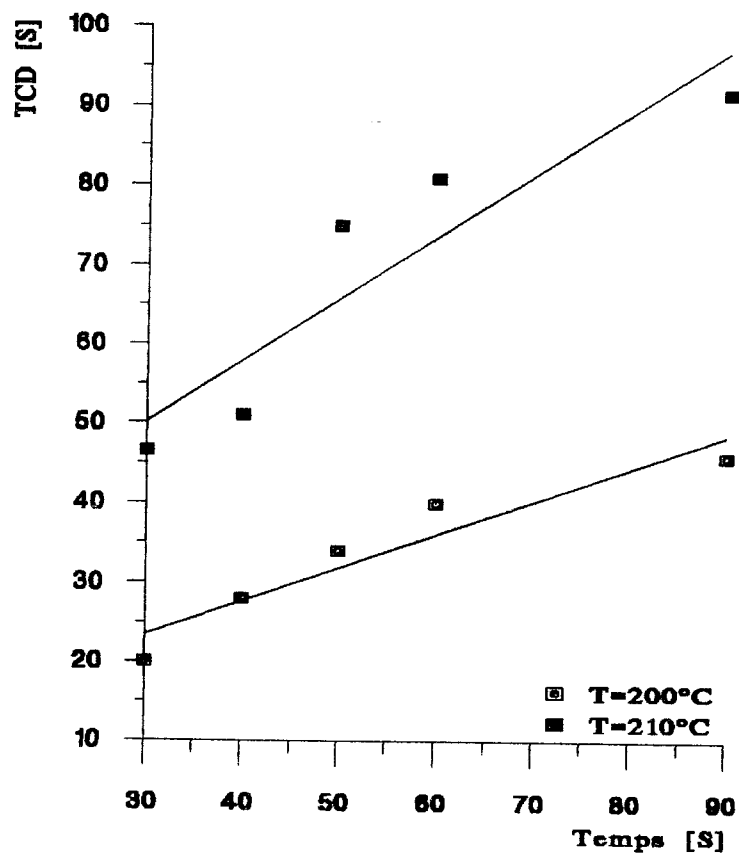


Fig 31: Influence de la température et du temps de thermofixation sur le TCD (sens trame).

grande est la valeur du TCD. Ce paramètre permet aussi de mesurer la stabilité des cristallites.

L'opération de thermofixation produit une augmentation très importante de la cristallinité. Des travaux [54] ont montré que le thermofixation dans les conditions les plus modérées (température 180°C et le temps 60s) entraîne une augmentation de la cristallinité d'environ 11% pour la chaîne ainsi que pour la trame.

V.2 Influence de la température de thermofixation sur le rétrécissement

Le rétrécissement constitue un paramètre structural des fibres de polyester traitées thermiquement en vue de les stabiliser. Sa mesure a été l'objet de plusieurs études [55,56,57,58].

Résultats et discussions

Nous avons mesuré le rétrécissement du tissu thermofixé à différentes températures, les résultats sont donnés dans les tableaux 30 et 31.

Tableau 30 : Influence de la température de thermofixation sur le rétrécissement de la chaîne.

Température°C	160	170	180	190	200	210
Largeur après traitement L (cm)	18,3	18,03	17,8	17,6	17,3	16,9
Retrécissement %	8,5	9,8	11	12	13,5	15,5

Tableau 31 : Influence de la température de thermofixation sur le rétrécissement de la trame.

Température°C	160	170	180	190	200	210
Largeur après traitement L (cm)	19,1	18,7	18,6	18,5	18,2	18,03
Retrécissement %	4,5	6,5	7	7,5	9	9,8

Remarque : la largeur avant le traitement $L_0 = 20$ cm

On remarque d'après les résultats trouvés que la température influe considérablement sur le rétrécissement du tissu. Plus on augmente la température de thermofixation et plus le rétrécissement augmente.

Ce phénomène de rétrécissement est un mécanisme chimique dû à la relaxation et l'orientation des macromolécules.

La thermofixation consiste à éliminer les tensions internes que l'on introduit dans la fibre pendant le filage. Durant cette opération le polymère est en fusion, les macromolécules sont dans un désordre parfait.

Pendant l'étirage, on parallélise les macromolécules et on les oriente par rapport à l'axe de la fibre. Donc pendant le filage il y a donneurs et accepteurs d'électrons entre deux macromolécules à moins de 3 Å pour former les liaisons H mais pendant cette phase la masse du polymère n'est plus en fusion donc ces liaisons sont tendues.

Pendant la thermofixation, sous l'action de la chaleur, on confère aux macromolécules un certain degré de liberté qui permet leurs vibrations. Mais à une certaine température, la mobilité des macromolécules est telle qu'on revient à un état chaotique (on atteint le point de fusion).

Avant d'atteindre la température de fusion il y a une mobilité suffisante pour pouvoir relâcher les tensions. Les liaisons d'hydrogène se rapprochent à une distance zéro et entraînent un retrait de la fibre.

Donc pendant la thermofixation sous l'effet de l'apport d'énergie thermique, les liaisons intermoléculaires peuvent se rompre ou se réorienter dans la fibre, si bien que les tensions se trouvent supprimées.

Lorsque le traitement thermique est réalisé sous une faible tension, le faisceau de fibre peut se rétracter. L'état obtenu pendant ce traitement thermique est "figé" par refroidissement, de sorte que le nouvel ordre voulu des fibres est maintenu. Il est donc préférable de refroidir rapidement le tissu après traitement thermique.

Les fibres de polyester qui ont été fixées correctement ne se rétractent plus que très peu par la suite.

V.3 Influence de la température de thermofixation sur la ténacité

Pour étudier l'influence du traitement thermique sur la résistance à la rupture on a déterminé la ténacité des échantillons thermofixés à des températures allant de 160 à 210°C suivant la chaîne et la trame.

Résultats et discussions

Les résultats sont présentés dans le tableau 32 (annexe 7) et sur la figure 32.

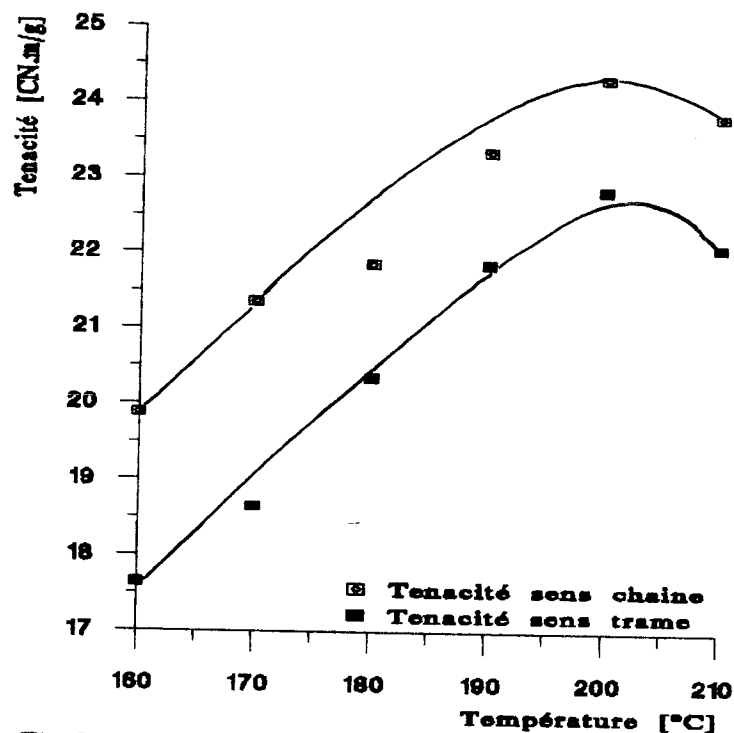


Fig 32: Influence de la température sur la ténacité.

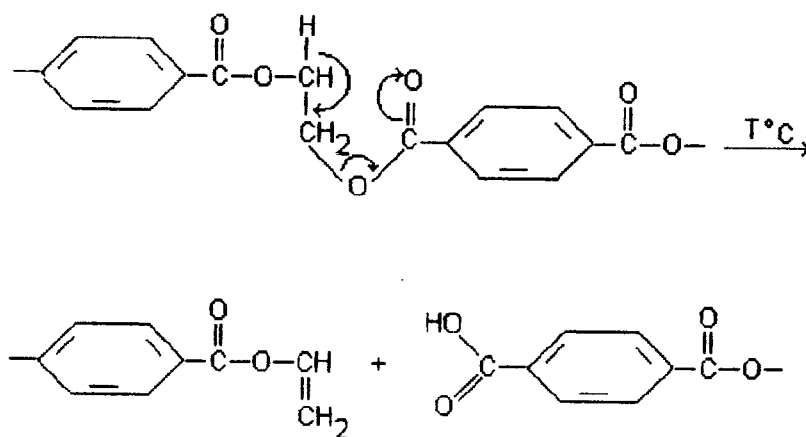
On remarque que la ténacité croît d'une manière proportionnelle jusqu'à la température 200°C. Au de la de cette température (210°C) la résistance diminue.

L'augmentation de la ténacité est la conséquence de l'augmentation de la cristallinité. Cela est dû aux changements de la structure de la fibre sous l'effet de la température (VI.1 et VI.2). L'apport de nouvelles liaisons hydrogène renforce les propriétés mécaniques.

Donc, plus la cristallinité croît, plus la fibre rétrécit dans ce cas la densité augmente aussi.

Lors de l'effort de traction sur les tissus, les macromolécules se trouvent sous l'action d'une force extérieure qui essaie progressivement de les faire arracher les unes des autres jusqu'à ce que l'élasticité du polyester et les distances des ponts d'hydrogène ne permettent plus l'allongement, à ce moment il y aura apparition de la rupture qui peut surgir au niveau des phases amorphes qu'au niveau des phases cristallines. Donc d'après nos résultats aussi bien de la chaîne que de la trame, le maximum de l'élasticité de la fibre de polyester est obtenu à la température 200°C.

La diminution de la résistance peut être expliquée aussi par une scission dans la chaîne moléculaire à cause de l'hydrolyse du polyester. Des travaux sur le traitement thermique de polyéthylentéréphtalate [59] (température 170 + 220°C), ont montré que la destruction du polyester passe par la formation des oxydes et des peroxydes dans des positions de méthylènes.



Cette réaction peut se produire dans n'importe quelle partie de la chaîne du polyester. A la suite de cela, on observe la diminution de la masse moléculaire. Le produit principal volatile est l'acide téréphtalique, l'acétaldehyde et l'oxyde de carbone.

Cependant, la réaction provoque la formation de mélange complexe de produits (acide benzoïque, vinyl-benzoat, cétones, eau, méthane, éthylène et acétylène) [60].

Donc pour éviter la détérioration du matériau, la température de thermofixation ne doit pas dépasser 200°C.

CONCLUSION

CONCLUSION

Le procédé de teinture continue par thermosolage en bain unique et une seule phase avec les colorants réactifs et dispersés est très économique, vue sa simplicité d'exécution et sa rentabilité.

Les paramètres température et temps de thermofixation jouent un rôle déterminant lors de la fixation des colorants pendant le thermosolage.

Pour mieux maîtriser ce procédé et augmenter sa fiabilité il est important de choisir:

- les colorants réactifs ayant un maximum de fixation dans les conditions de teinture et en particulier à haute température,
- les colorants dispersés ayant des propriétés tinctoriales voisines et en particulier la sublimation,
- les colorants réactifs et dispersés présentant le même comportement vis à vis des paramètres temps et température de thermosolage (même allure des courbes de temps et de température), en tenant compte de la perte des colorants dispersés lors de leurs transferts du coton vers le polyester,
- les paramètres du traitement thermique où la fixation est maximale, tout en gardant les propriétés physico-chimiques et mécaniques originales du tissu.

La combinabilité des colorants avec des profils optimisés semblables garantit la montée homogène, de telle sorte que la combinaison garde pendant tout le processus sa nuance. Ceci rend possible aussi bien l'unisson que la reproductibilité de la couleur.

En combinant des colorants pour l'obtention des nuances désirées par le client, il faut tenir compte de la compatibilité des profils individuels et des incidences de l'interaction possible entre eux. Des colorants avec une structure moléculaire semblable et un profil de teinture similaire présentent la sensibilité la plus faible envers les variations des paramètres influençables dans le processus de production.

De nos jours, les théories et méthodes de calcul s'affinent, le traitement des données colorimétriques se perfectionnent sans cesse en s'appuyant sur le développement spectaculaire de nouveaux outils informatiques. Dans ce but on a proposé une méthode qui permet une reproduction de la nuance avec les mélanges binaires, tertiaires etc...de façon rapide et exacte.

Donc, grâce à l'outil informatique et la méthode proposée, le technicien est rapidement informé et peut agir en conséquence pour la correction des recettes de teinture. Ainsi la qualité est contrôlée et l'effet économique est ressenti.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **ANTI KOV P.**
Fils et fibres synthétiques à usages textiles RHONE POULENC FIBRES
FRANCE, Avril 1989.
- [2] **JONES F.**
Journal Soc.Dyest colour, N°2, Vol 100, 1984, p. 66 - 72.
- [3] **ANDROSSOV V.F., COLOMB L.M.**
Les colorants synthétiques dans l'industrie textile , Moscou, 1968, p.164.
- [4] **GUR ARICH Z., INGAMELLA W., PETERS R.H., POT J.**
Journal Applied Polimer Sa, Vol 20, N°1 1976, p. 41-54.
- [5] **MELNIKOV. B.N., BLINICHEVA I.B.**
Notions théoriques de la technologie de teinture des matières fibreuses Edition
Industrie Légère, Moscou, 1978.
- [6] **NEMOZ G.**
Introduction aux fibres chimiques à usage technique, Institut Textile de France ,
1990, p. 13 - 17.
- [7] **KRITCHEVSKI G.E., KORTCHAKINE M.V., SENAKHOV A.V.**
Technologie chimique des matériaux textiles, Edition Industrie légère, Moscou 1985
p. 319 - 330, p. 485.
- [8] **PATCHEVA N.A., COLOMB L.M.**
Journal de chimie appliquée, 1966, N° 39 p. 885.
- [9] **ANDROSSOV V.F., PETROVA I.N.**
Les colorants synthétiques dans l'industrie légère Edition Industrie légère et
service courant, Moscou, 1989.
- [10] **BURGER B. , MELNIKOV B.N.**
Approche générale sur la description du processus de teinture des tissus.
Edition chimie et technologie chimique, vol. 22, N° 11, Moscou 1977, p.380 - 1383.

- [11] **PACE R.J., DATYMER A.**
Text. Res. journal , vol 50, N°1,1980,p. 34 - 41.
- [12] **CRANK J., PARK G.**
Diffusion in polymers . Ed - N.Y Academic press, 1968, p. 75 - 105.
- [13] **LABOUNTSOV D.A.**
Analyse des processus de vaporisation et de condensation. Physique de la chaleur à haute température, vol 5, N°4, Moscou 1967 p. 647 - 654.
- [14] **HEDAYAHILLAH M.**
Les colorants synthétiques. CNRS, France 1976 p. 145 - 161.
- [15] **HILDEM J.**
Developpements récents dans la teinture sur filés avec des colorants Réactifs
ITB Teinture/Impression/Finissage, N° 2 ,1992, p. 5 - 12.
- [16] **KRITCHEVSKI G.E.**
Notions chimiques des colorants Réactifs, industrie légère, Moscou 1977,
p. 175 - 182.
- [17] **LEONOVA N.**
Etude de la fixation des colorants Réactifs sur les fibres cellulosiques par la
méthode de traitement thermique, these de candidat es-sciences, Moscou, 1971
- [18] **LEONOVA N.A.,BERZIN B., MELNIKOV B.N.**
Etude comparative de l'influence de l'urée et des composants amides, basée sur
la cinétique de fixation des colorants Réactifs à des températures élevées.
Chimie et technologie chimique, Moscou ,1977, p. 1226 - 1229.
- [19] **OLTARJEVSKAYA N.D.**
L'emploi de l'urée pour l'intensification des processus de teinture et d'impression.
Industrie textile, N° 28, Moscou 1977.
- [20] **KRITCHEVSKI G.E.**
Notions chimiques de l'utilisation des colorants Réactifs dans la teinture et
Impression des matériaux textiles , these de doctorat, MTI, Moscou, 1974.

- [21] **BOGOMOLOVO N.**
Etude des propriétés des tissus en fibres cellulosiques pendant la teinture continue avec les colorants Réactifs, These de candidat es.science, centre de recherche, Moscou, 1975.
- [22] **STEPANEK O., WEIGL B.,**
Das Verhalten von Harnstoff beim Fixieren von Reaktivfarbstoffen, Textil-Praxis 24 (1969), 4, p. 242 - 244.
- [23] **SOMM F., SANDOZ S.A.**
Optimisation du procédé de teinture thermosol pour les mélanges polyester/cellulose, Textilveredlung 9, SWELZERLAND 1974, 12.
- [24] **GERBER H.**
Diskussionsbeitrag zum Problem der Farbstoffmigration. Melliand Textilber N° 53 R.F.A 1972, p. 335 - 339.
- [25] **LEHMAN H.**
Migration beim Zwischentracknen von Foulardfärbungen, Textilpraxis 28, RFA, 1973, p.52 - 55.
- [26] **SOMM F., BUSER R.**
Migration des colorants pendant la teinture en continue. Industrie textile, N° 1168 p. 718-720.
- [27] **FOX M.**
Rev Prog-col, 1972 N°4 p.18
- [28] **EL AREF A., BENDAK A.**
Optimisation de la migration des colorants dispersés dans la teinture thermosol, Teintex N° 11 - 12, 1980, p.2 - 11.
- [29] **FOX M., GLOVER B., HUGHES A.**
Practical considerations, JSDC, Manchester, 1969 p. 614 - 616.
- [30] **SOMM F.**
Optimisation du procédé thermosol pour les tissus mélanges polyester/cellulose TEINTEX N° 8-9, 1970 p. 393

- [31] **BECKMANN W.**
Principles of Dry Head fixation of disperse dyestuff on polyester (thermosol process),
Can text 83, 1966, 6, p. 43 - 48.
- [32] **BUCHHOLZ S.H.**
Récent développement in the thermosol dyerings of polyester fibers and polyester
fiber mixtures ADR 54, 1965, p. 545 - 551.
- [33] **NISHIDA F., ISHIHARA, OSAKA, KOVITIV M.**
vapeur pressures and Heats of sublimation of some disperse dyes", J.S.D.C
February 1977 p. 52 - 54.
- [34] **PATCHEVA N.A., COLOMB L.M.**
Zhur prokand khun., 45, 1972 p. 152
- [35] **MELNIKOV B.N., VINOGRADOVA G.I**
Emploi des colorants; Edition "chimie", Moscou, 1986.
- [36] **URBANIK J., ETTERS N.**
Rate and Activation Energy of Dyeing in the thermofixation process, textilveredlung
1972, N° 7, 1972 p. 440 - 444.
- [37] **BECKMANN W., KUTH R.**
Melliand textilber, 48, 1967 p. 1441.
- [38] **SALVIN V.S.**
Amer dyestuff Rep, 55 (1966) 490; 56 (1967) 421.
- [39] **TULLIO V.**
ibid., 55 (1966) 412.
- [40] **KERN R., KISSLING B., HERLANT M.**
textilveredlung, 3 (1968) 595.

- [41] **DATZE K.V., PITKKAR S.C., RAJENDRAN R.**
Proc. Symp. contributions chem, synth. dyes and mechanism of dyeing, univ. of bombay, (1968) 57.
- [42] **BENT C.J., FLYNN T.D., SUMMER H.H.**
A new Insight into thermofix. Dyeng of polyester - Cellulose BLENDS. I. Investigations of mechanisme of transfer of dispers dyes, Manchester, JSDC 95 (1969) , p. 606 - 613.
- [43] **GERBER H.**
Ueber den mechanismus der fixierung von dispersion farbsforbstoffen beim thermosol prozess und bein transferdruck. textilveredlung, N° 9 (1973), p. 449 - 456.
- [44] **KRITCHEVSKI G.E.**
Les colorants Réactifs Ed. l'industrie-légère, Moscou 1967 p. 307.
- [45] **ULSHOFER U., GERBER H.**
Journal Society Dyes and Colours, N°90 New York, 1974, p. 60-66.
- [46] **MELNIKOV B.N. , et colabor.**
Rôle de l'intensificateur fondu dans le processus de fixation de colorant à haute température Kolousztikoï Ertesitö, N° 4/5 1984 p. 175 - 184.
- [47] **LEONOVA N.A., TCHMERIKINU O.**
Appréciation de la stabilité thermique de la teinture avec les colorants réactifs, technologie de l'industrie textile, N° 1, 1980, p. 69 - 72.
- [48] **FRANCOIS R., MARIOTTE P.**
Colorimètrie, les appareils portables, l'industrie textile N° 1253, 1994, p.40-77.
- [49] **KUBELKA P., MUNK F.**
Zeitschr. tech. physik., 12, 593, 1931
- [50] **DARUWALLA E.H**
Bull. Chemi. Soc . Japan, 37, 9, 1964. p.1250 .

- [51] **WEGMANN I.**
Journal Society Dyes and Colours, N° 76, 1960.
- [52] **RICHTER P.**
Colorant dispersés pour la teinture rationnelle des fibres de polyester, I.T.B,3,
1990,p. 37 - 52.
- [53] **KNOT J., PONCHEL P., GACEN J. , ZAHN H.**
Méthodes chimiques simples de caractérisation des principales fibres synthétiques
utilisés en mélange avec la laine. Bull scient. Institut Textile de France, Vol. 14
n° 55, 3^{eme} trimestre , 1985 p. 53 - 56.
- [54] **GACEN J., CANAL M., NAIK A., BERNAL F.**
Paramètres structuraux du polyester thermofixé à différentes températures et
durées. Bull scient. Intitut Textile de France, Vol 14, N° 53, 1^{er} trimestre 1985
p. 35 - 49.
- [55] **NAIK A., VALENCIN E.**
Melliand textilbericht, Nov., 1977 p. 869.
- [56] **WEIDNER H.P**
Chemiefasern oct. 1968 p. 751.
- [57] **ZTEIN W.**
Chemiefasern Avr. 1982 p. 15.
- [58] **TAKAKU A., TERNI S., SUUKI C.**
Fibre science and technology , 4 , Juin 1982,p. 237.
- [59] **NICHAILOV N.V et colab**
Bases de physique et de chimie des polymères." ed Ecole Supérieure,"
Moscou 1977,p. 198.
- [60] **GRASSIEV N., SCOTT G.**
Polymer Dégradation and Stabilisation, Cambridge University Press, England 1985.

ANNEXES

Annexe 1

Tableau 2 : Influence de la température du colorant rouge Palanil BF sur tissu polyester.

Temp. °C	Tissu non lavé			Tissu lavé			Rend. %
	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	
160	0.34	0.047	23.5	0.23	0.033	16.5	70.21
170	0.35	0.048	24	0.25	0.035	17.5	79.80
180	0.40	0.056	28	0.35	0.048	24,0	85.71
190	0.45	0.066	33	0.43	0.059	29.5	89.39
200	0.55	0.072	36	0.50	0.065	32.5	90.27
210	0.75	0.086	43	0.65	0.080	40,0	93.02

Tableau 3: Influence de la température du colorant Jaune Palanil 5GL sur tissu polyester.

Temp. °C	Tissu non lavé			Tissu lavé			Rend. %
	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	
160	0,45	0,042	21,0	0,20	0,019	09,5	45,23
170	0,58	0,049	24,5	0,42	0,032	16,0	65,30
180	0,70	0,065	32,5	0,55	0,050	25,0	76,92
190	0,84	0,071	35,5	0,60	0,055	27,5	82,14
200	0,88	0,081	40,5	0,78	0,072	36,0	88,88
210	0,90	0,090	45,0	0,88	0,081	40,5	90,00

Tableau 4 : Influence de la température du colorant Bleu Palanil BGF sur tissu polyester.

Temp. °C	Tissu non lavé			Tissu lavé			Rend. %
	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	
160	0,25	0,028	14,0	0,08	0,006	03	21,42
170	0,35	0,036	18,0	0,18	0,018	09	50,00
180	0,58	0,062	32,0	0,34	0,038	19	61,29
190	0,63	0,068	34,0	0,48	0,052	26	72,47
200	0,65	0,069	34,5	0,50	0,054	27	78,26
210	0,67	0,070	35,0	0,52	0,056	28	80,00

Tableau 5 :Influence du temps du colorant rouge Palanil BF sur tissu polyester

Temps. s	Tissu non lavé			Tissu lavé			Rend. %
	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	
20	0,33	0,046	23	0,16	0,024	12	52,17
30	0,35	0,048	24	0,22	0,034	17	70,83
40	0,37	0,054	27	0,33	0,046	23	85,18
50	0,43	0,064	32	0,40	0,056	28	87,50
60	0,43	0,064	32	0,42	0,048	29	90,62
90	0,47	0,068	34	0,39	0,062	31	91,27

Tableau 6:Influence du temps du colorant Jaune Palanil 5GL sur tissu polyester

Temps s	Tissu non lavé			Tissu lavé			Rend. %
	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	
20	0,40	0,036	18,0	0,18	0,016	08,0	44,44
30	0,50	0,044	22,0	0,35	0,028	14,0	63,63
40	0,68	0,064	32,0	0,52	0,048	24,0	75,00
50	0,76	0,070	35,0	0,58	0,054	27,0	77,14
60	0,88	0,081	40,5	0,78	0,072	36,0	88,88
90	0,90	0,090	45,0	0,88	0,081	40,5	90,00

Tableau 7:Influence du temps du colorant Bleu Palanil BGF sur tissu polyester

Temps. s	Tissu non lavé			Tissu lavé			Rend. %
	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	
20	0,25	0,028	14	0,10	0,008	04	28,57
30	0,32	0,034	17	0,19	0,020	10	58,82
40	0,56	0,060	30	0,34	0,038	19	63,33
50	0,63	0,068	34	0,48	0,052	26	76,47
60	0,63	0,068	34	0,50	0,054	27	79,41
90	0,67	0,070	35	0,50	0,054	27	77,14

Annexe 2

Tableau 8: Influence de de la température du colorant rouge Palanil BF sur tissu mixte.

Temp °C	Tissu non lavé			Tissu lavé			Rend. %
	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	
160	0,20	0,031	15,5	0,10	0,013	06,5	41,93
170	0,23	0,033	16,5	0,18	0,017	08,5	51,51
180	0,25	0,035	17,5	0,19	0,024	12,0	68,57
190	0,33	0,043	21,5	0,20	0,031	15,5	72,09
200	0,42	0,057	28,5	0,35	0,045	22,5	78,94
210	0,42	0,057	28,5	0,35	0,045	22,5	78,94

Tableau 9: Influence de la température du colorant Jaune Palanil 5GL sur tissu mixte.

Temp °C	Tissu non lavé			Tissu lavé			Rend. %
	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	
160	0,37	0,030	15,0	0,08	0,006	03,0	20,00
170	0,38	0,031	15,5	0,16	0,013	06,5	41,93
180	0,48	0,039	19,5	0,30	0,021	10,5	53,84
190	0,51	0,045	22,5	0,36	0,029	14,5	64,44
200	0,53	0,049	24,5	0,40	0,035	17,5	71,42
210	0,48	0,039	19,5	0,34	0,027	13,5	69,23

Tableau 10: Influence de la température du colorant Bleu Palanil BGF sur tissu mixte.

Temp °C	Tissu non lavé			Tissu lavé			Rend. %
	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	
160	0,27	0,030	15	0,09	0,006	03,0	20,00
170	0,33	0,036	18	0,15	0,014	07,0	38,88
180	0,42	0,048	24	0,23	0,024	12,0	50,00
190	0,56	0,060	30	0,33	0,036	18,0	60,00
200	0,56	0,060	30	0,34	0,037	18,5	61,66
210	0,58	0,062	31	0,34	0,037	18,5	59,67

Tableau 11:Influence du temps du colorant rouge Palanil BF sur tissu mixte.

Temps (s)	Tissu non lavé			Tissu lavé			Rend. %
	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	
20	0,28	0,042	21,0	0,12	0,020	10,0	47,61
30	0,31	0,044	22,0	0,18	0,030	15,0	68,18
40	0,35	0,048	24,0	0,24	0,034	17,0	70,83
50	0,38	0,052	26,0	0,27	0,038	19,0	73,07
60	0,42	0,058	29,0	0,33	0,046	23,0	79,31
90	0,41	0,057	28,5	0,32	0,045	22,5	78,94

Tableau 12:Influence du temps du colorant Jaune Palanil 5GL sur tissu mixte.

Temps (s)	Tissu non lavé			Tissu lavé			Rend. %
	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	
20	0,40	0,034	17,0	0,16	0,014	07,0	41,17
30	0,42	0,040	20,0	0,32	0,024	12,0	60,00
40	0,48	0,044	22,0	0,34	0,028	14,0	63,63
50	0,52	0,046	23,0	0,38	0,032	16,0	69,56
60	0,58	0,049	24,5	0,40	0,045	17,5	71,42
90	0,55	0,050	25,0	0,40	0,035	17,5	70,00

Tableau 13:Influence du temps du colorant Bleu Palanil BGF sur tissu mixte.

Temps (s)	Tissu non lavé			Tissu lavé			Rend. %
	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	
20	0,30	0,032	16,0	0,08	0,006	03	18,75
30	0,38	0,044	22,0	0,19	0,020	10	45,45
40	0,58	0,062	31,0	0,32	0,034	17	54,83
50	0,60	0,064	32,0	0,33	0,036	18	56,25
60	0,60	0,064	32,0	0,36	0,040	20	62,50
90	0,62	0,065	32,5	0,36	0,040	20	61,53

Annexe 3

Tableau 15: Influence de la températures du colorant bleu Remazol brillant sur tissu coton.

Temp °C	Tissu non lavé			Tissu lavé			Rend. %
	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	
160	0,36	0,024	12,0	0,31	0,021	10,5	87,50
170	0,42	0,028	14,0	0,37	0,025	12,5	89,28
180	0,40	0,027	13,5	0,37	0,025	12,5	92,59
190	0,40	0,027	13,5	0,38	0,026	13,0	92,29
200	0,42	0,028	14,0	0,40	0,027	13,5	96,42
210	0,40	0,027	13,5	0,38	0,026	13,0	96,29

Tableau 16 : Influence de la température du colorant jaune Remazol brillant GL sur tissu coton.

Temp °C	Tissu non lavé			Tissu lavé			Rend. %
	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	
160	0,37	0,023	11,5	0,28	0,018	09,0	78,26
170	0,40	0,024	12,0	0,33	0,021	10,5	87,50
180	0,42	0,025	12,5	0,35	0,022	11,0	88,00
190	0,43	0,026	13,0	0,40	0,024	12,0	92,30
200	0,44	0,027	13,5	0,42	0,025	12,5	92,59
210	0,44	0,027	13,5	0,42	0,025	12,5	92,59

Tableau 17: Influence de la température du colorant rouge Remazol brillant BB sur tissu coton.

Temp °C	Tissu non lavé			Tissu lavé			Rend. %
	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	
160	0,33	0,041	20,5	0,16	0,020	10,0	48,78
170	0,34	0,042	21,0	0,23	0,028	14,0	66,66
180	0,345	0,043	21,5	0,27	0,034	17,0	79,06
190	0,35	0,044	22,0	0,30	0,037	18,5	84,09
200	0,35	0,044	22,0	0,31	0,038	19,0	86,36
210	0,35	0,044	22,0	0,31	0,038	19,0	86,36

Tableau 18: Influence du temps du colorant bleu Rémazol brillant sur tissu coton.

Temps (s)	Tissu non lavé			Tissu lavé			Rend. %
	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	
20	0,34	0,023	11,5	0,28	0,018	09,0	78,26
30	0,37	0,025	12,5	0,32	0,022	11,0	88,00
40	0,37	0,025	12,5	0,34	0,023	11,5	92,00
50	0,42	0,028	14,0	0,38	0,026	13,0	92,85
60	0,42	0,028	14,0	0,38	0,026	13,0	92,85
90	0,40	0,027	13,5	0,37	0,025	12,5	92,59

Tableau 19: Influence du temps du colorant jaune Rémazol brillant GL sur tissu coton.

Temps (s)	Tissu non lavé			Tissu lavé			Rend. %
	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	
20	0,28	0,018	09,0	0,18	0,012	06,0	66,66
30	0,30	0,019	09,5	0,22	0,014	07,0	73,66
40	0,37	0,023	11,5	0,28	0,018	09,0	78,26
50	0,40	0,024	12,0	0,33	0,021	10,5	87,50
60	0,42	0,025	12,5	0,35	0,022	11,0	88,00
90	0,42	0,025	12,5	0,35	0,022	11,0	88,00

Tableau 20 : Influence du temps du colorant rouge Rémazol brillant BB sur tissu coton.

Temps (s)	Tissu non lavé			Tissu lavé			Rend. %
	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	Densité optique	Conc. g/l	Conc. g/Kg	
20	0,32	0,040	20,0	0,15	0,018	09,0	45,00
30	0,33	0,041	20,5	0,19	0,023	11,5	56,09
40	0,34	0,042	21,0	0,23	0,028	14,0	66,66
50	0,36	0,045	22,0	0,27	0,034	17,0	75,55
60	0,36	0,045	22,5	0,28	0,035	17,5	77,77
90	0,37	0,046	23,0	0,28	0,035	17,5	77,08

Annexe 4

Tableau 21: Valeurs de la réflectance et du coefficient K/S des colorants réactifs sur tissu coton.

Temp. °C	Réflectance [%]				K/S			
	Rouge Rémozol $\lambda=520$	Jaune Rémozol $\lambda=410$	Bleu Rémozol $\lambda=600$	Mélange des 3 col. $\lambda=400$	Rouge Rémozol $\lambda=520$	Jaune Rémozol $\lambda=410$	Bleu Rémozol $\lambda=600$	Mélange des 3 col. $\lambda=400$
160	5,84	7,67	11,14	13,92	7,59	5,55	3,52	2,66
170	5,69	7,50	10,79	13,22	7,81	5,70	3,68	2,84
180	5,56	7,27	10,11	12,52	8,01	5,91	3,99	3,05
190	4,82	7,26	09,74	12,21	9,39	5,92	4,18	3,15
200	4,74	7,14	09,33	10,76	9,56	6,03	4,40	3,70
210	4,74	7,14	09,23	10,75	9,56	6,03	4,46	3,70

Tableau 22: Valeurs de la réflectance et du coefficient K/S des colorants dispersés sur tissu polyester

Temp. °C	Réflectance [%]				K/S			
	Rouge Palanil $\lambda=520$	Jaune Palanil $\lambda=440$	Bleu Palanil $\lambda=670$	Mélange des 3 col. $\lambda=450$	Rouge Palanil $\lambda=520$	Jaune Palanil $\lambda=440$	Bleu Palanil $\lambda=670$	Mélange des 3 col. $\lambda=450$
160	7,83	11,23	8,81	19,82	05,42	03,50	4,71	1,62
170	6,32	08,45	7,80	12,53	06,94	04,95	5,44	3,05
180	5,62	05,35	6,22	10,56	08,55	08,37	7,06	3,78
190	3,90	05,21	5,92	09,87	11,83	08,62	7,47	4,11
200	3,78	04,63	5,64	07,57	12,24	09,82	7,89	5,64
210	3,68	04,63	5,25	07,31	12,60	09,82	8,54	5,87

Tableau 23 : Valeurs de la réflectance et du coefficient K/S des colorants dispersés sur tissu mixte.

Temp. °C	Réflectance [%]				K/S			
	Rouge Palanil $\lambda=520$	Jaune Palanil $\lambda=440$	Bleu Palanil $\lambda=670$	Mélange des 3 col. $\lambda=450$	Rouge Palanil $\lambda=520$	Jaune Palanill $\lambda=440$	Bleu Palanil $\lambda=670$	Mélange des 3 col. $\lambda=450$
160	9,74	28,83	32,13	17,29	4,18	0,87	0,71	1,97
170	8,28	25,29	25,10	13,50	5,07	1,10	1,11	2,77
180	7,75	19,36	20,23	11,98	5,49	1,67	1,57	3,23
190	7,66	13,64	12,18	11,87	5,56	2,73	3,16	3,27
200	7,37	08,79	08,90	11,41	5,82	4,75	4,62	3,43
210	7,08	07,80	08,75	11,03	6,09	5,44	4,75	3,58

Col: colorant

Annexe 5

Programme

```
CLS
DEF fnr (X) = (1 - X) ^ 2 / (2 * X)
INPUT "donnez le nombre de colorants:"; nc
DIM onde(nc), re(nc), rt(nc), col(nc, nc), a(nc, nc), concent(nc)
FOR i = 1 TO nc
  PRINT "donnez la"; i; "ème concentration:";
  INPUT concent(i)
NEXT i
CLS
FOR i = 1 TO nc
  PRINT "l'onde"; i
  INPUT "donnez la réflectance de reference:"; re(i)
  INPUT "donnez la réflectance de support:"; rt(i)
  re(i) = re(i) / 100
  rt(i) = rt(i) / 100
  FOR j = 1 TO nc
    PRINT "donnez la réflectance du colorant"; j;
    INPUT ":"; col(i, j)
    col(i, j) = col(i, j) / 100
  NEXT j
NEXT i
FOR i = 1 TO nc
  f = fnr(rt(i))
  FOR j = 1 TO nc
    g = fnr(col(i, j))
    a(i, j) = (g - f) / concent(j)
  NEXT j
NEXT i
FOR i = 1 TO nc
  z = fnr(re(i))
  b(i) = fnr(re(i)) - fnr(rt(i))
NEXT i
CLS
FOR i = 1 TO nc
  PRINT b(i); "=";
  cc = 1
  FOR j = 1 TO nc
    PRINT a(i, j); " "; "c"; cc;
    IF cc < 3 THEN PRINT "+";
    cc = cc + 1
  NEXT j
  PRINT
NEXT i
SLEEP
```

```

CLS
FOR K = 1 TO nc - 1
  PIVOT = a(K, K)
  FOR i = K + 1 TO nc
    FOR j = K + 1 TO nc
       $a(i, j) = a(i, j) - a(i, K) * a(K, j) / PIVOT$ 
    NEXT j
     $b(i) = b(i) - a(i, K) * b(K) / PIVOT$ 
     $c(i) = b(i)$ 
  NEXT i
NEXT K
 $c(nc) = b(nc) / a(nc, nc)$ 
FOR i = 1 TO nc - 1
  K = nc - i
  FOR j = K + 1 TO nc
     $c(K) = (b(K) - a(K, j) * c(j)) / a(K, K)$ 
     $b(K) = c(K) * a(K, K)$ 
  NEXT j
NEXT i
PRINT "les concentrations sont:"
PRINT
FOR i = 1 TO nc
  PRINT "c("; i; ")= "; c(i)
NEXT i

```

Annexe 6

Tableau 28 : Valeurs du TCD de la chaîne en fonction de la température et du temps de thermofixation.

Temp °C	TCD en secondes				
	30*	40*	50*	60*	90*
180	77	86	98	112	118
190	107	122	131	144	153
200	27	37	40	46	51
210	107	122	131	144	153

Tableau 29 : Valeurs du TCD de la trame en fonction de la température et du temps de thermofixation.

Temp °C	TCD en secondes				
	30*	40*	50*	60*	90*
180	62	67	79	84	97
190	90	109	117	128	140
200	20	28	34	40	46
210	46,5	51	75	81	92

*:temps de thermofixation, en secondes
temp: température

Remarque:

Les conditions d'essais pour les températures 180 et 190°C sont: température 65°C, concentration du phénol 50%.

Pour les températures 200 et 210°C : température 75°C, concentration du phénol 100%.

Annexe 7

Tableau 32: Influence de la température sur la tenacité.

Température	160	170	180	190	200	210
Tenacité						
sens chaine	19,87	21,36	21,86	23,35	24,34	23,85
sens trame	17,64	18,65	20,35	21,86	22,85	22,11

Concentration des colorants réactifs et dispersés sur tissu mixte

