

Igor Popikov, Younes Chemchame
et Natalia Alekseeva

Ennoblement du textile cellulosique

Technologie Innovante



Préface

L'étape contemporaine du développement de l'économie mondiale se caractérise par une forte augmentation de la part du travail intellectuel, par le passage de la reproduction simple vers la reproduction innovante.

Les innovations deviennent la puissance la plus importante de l'entreprise dans sa lutte pour la rentabilité et la compétitivité. En outre, les changements novateurs et les innovations technologiques sont considérés par de nombreuses entreprises comme un moyen de résoudre divers problèmes, y compris la prévention des crises.

L'innovation existe depuis l'antiquité, toute l'histoire de la civilisation mondiale est une histoire de l'innovation : de la roue, la poudre, l'imprimerie jusqu'à la radio, la télévision, l'informatique moderne et la nanotechnologie. Aujourd'hui, l'utilisation des produits de haute technologie, le développement et l'innovation dans tous les domaines d'activité sont les principaux facteurs qui déterminent la compétitivité. Les processus d'innovation peuvent non seulement répondre à la demande actuelle du marché, mais aussi ils agissent sur sa formation. L'expérience mondiale montre que l'innovation est une alternative formidable, contribuant à la résolution des crises et des conflits.

Dans l'environnement économique actuel, l'activité d'innovation de l'entreprise est un facteur majeur dans la survie de la concurrence pour le consommateur. De plus, l'innovation est devenue une caractéristique intégrale de l'économie moderne, et le terme « innovation » et ses dérivés sont probablement les plus utilisés dans le lexique professionnel. Pendant l'élaboration de la stratégie de la société, de nombreuses sociétés considèrent l'innovation comme une formule de la croissance. Ainsi, dans

les conditions de la concurrence féroce, la plupart des entreprises sont confrontées à une pénurie de croissance et elles résoudront, souvent, ce problème par des méthodes conventionnelles : augmentation des ventes grâce au marketing, amputation des coûts, etc. En pratique, ces méthodes ne conduisent toutefois pas toujours à une réduction significative du déficit. L'innovation est une alternative efficace pour résoudre le problème de croissance et elle est considérée comme un facteur clé de la rentabilité.

L'innovation n'est pas seulement une mode de solution des tâches tactiques et stratégiques de l'entreprise, il présente une signification historique absolue, car il permet d'expliquer les raisons de changement des époques différentes de la vie de la société. L'alternance des époques économiques est associée à des découvertes et inventions scientifiques importantes, c'est-à-dire par des innovations dans tous les domaines de l'activité. L'analyse de l'évolution des structures technologiques montre qu'à la fin du XVIII^e siècle, un rôle décisif dans le développement des forces productives a joué des inventions dans l'industrie textile, notamment les métiers à filer et à tisser.

Dans toute l'histoire, le développement de l'industrie textile a été toujours transféré d'une région du monde et d'une civilisation à une autre.

Les premières techniques ont été développées dans les grandes civilisations du monde antique : la Chine, l'Inde, la Grèce, Rome, l'Égypte. Au milieu des siècles, le développement de la technique de production textile s'est déplacé vers les royaumes développés de l'Europe : l'Espagne, l'Angleterre, la France, l'Allemagne, la Belgique. Au cours de la première révolution industrielle, l'Angleterre est devenue le leader de la production textile. Le plus grand nombre de découvertes et d'inventions sont alors réalisées par les entreprises produisant des textiles.

Au XX^e siècle, le leadership dans la production des fibres, notamment des fibres chimiques, passe aux États-Unis où l'on produit et où l'on consomme plus des produits textiles. Cela continue jusqu'à la fin du XX^e et au début XXI^e siècle, quand la production du textile s'est considérablement et rapidement déplacée vers l'Asie du sud-est (Chine, Inde et Pakistan), l'Amérique du Sud (Brésil) et le Proche-Orient (Turquie). C'est-à-dire vers les pays à bas coût de la main-d'œuvre. La production textile est revenue alors à ses origines géographiques.

L'industrie textile est un incubateur d'innovation technologique. Cela se manifeste, d'abord, dans la création et la production des fibres synthétiques ultraminces à base de carbone ayant des propriétés physicochimiques exceptionnelles. Il existe, aussi, des matériaux textiles équipés de détecteurs (senseurs) et de régulateurs électroniques de la température corporelle.

Il est également à noter l'utilisation de nouvelles techniques dans l'ennoblissement de la matière textile. C'est le cas de la technologie laser, de la radiotechnologie, du photoplasma, etc. Plus récemment, on aperçoit une large diffusion des nanofibres, des nanoémulsions, de l'impression numérique, et plus largement de l'emploi des systèmes automatiques pour la reproduction des nuances et la préparation des recettes de teinture et d'impression.

Le développement de la production et l'emploi du textile dans les différents domaines sont liés étroitement au développement des sciences techniques. La 1^{re} et la 2^e révolution des sciences et des techniques conduisaient en effet directement aux progrès révolutionnaires de l'industrie textile.

Plus récemment, l'ennoblissement du textile cellulosique a connu plusieurs innovations importantes, parmi les plus remarquables, on peut citer :

1. Prétraitement enzymatique.
2. Mercerisage dans l'ammoniaque.
3. Colorants réactifs bifonctionnels.
4. Lavage avec parcours horizontal de tissus.
5. Traitement hydrofuge avec les composés fluorés Scotchgard.

La description de ces techniques révolutionnaires est prescrite dans les cinq chapitres du présent ouvrage.

Le premier chapitre est en effet consacré à l'étude structurale et physicochimique du support textile cellulosique, afin de pouvoir comprendre la relation fibre-colorant et les conditions de leur adhérence. Le 2^e chapitre traite toutes les opérations essentielles de prétraitement de la matière cellulosique à savoir, flambage, désencollage, débouillissage, mercerisage et blanchiment. Ainsi que les types d'appareillage utilisés.

Dans le 3^e chapitre, on présente une synthèse générale sur la théorie de

teinture de la matière textile (classification du colorant, isotherme d'adsorption, diffusion, fixation) suivie d'un contrôle de qualité appelé « solidité de teinture » où l'on décrit les normes ISO pour les différents tests de solidité de teinture (solidité au lavage, à la sueur, aux agents de blanchiment, au frottement, à la lumière, etc.) ainsi que les tests de dégradation et de dégorgement par la fameuse échelle de gris.

On procède ensuite à la description de la teinture avec différentes classes de colorants : colorants directs, réactifs, de cuve et au soufre qui sont les plus utilisés dans l'industrie de teinture des matières cellulosiques. On finit ce chapitre par une description détaillée des différents types de machines de teinture utilisées dans les dernières décennies.

Distinctement, cet ouvrage consacre tout un chapitre pour les différentes techniques de lavage utilisées pendant tous les traitements d'ennoblissement de la matière textile. Le lavage présente la phase déterminante de la qualité du traitement et du cout de revient de l'ensemble des traitements d'ennoblissement.

Pour terminer les opérations d'ennoblissement, la matière textile subit un traitement d'apprêtage pour améliorer ses propriétés (toucher, douceur...) ou de lui en conférer de nouvelles plus spécifiques (l'infroissabilité, l'ignifugation, l'hydrofugation, etc.) qui rejoignent ainsi les exigences du marché textile.

Chapitre I

1. Étude sur le support textile

1.1. La cellulose, structure et propriétés

La cellulose est le constituant essentiel de tous les organismes végétaux, et de plus c'est la substance organique la plus abondante dans la nature. On estime en effet qu'un arbre produit 10 g de cellulose par jour. La cellulose se compose de trois éléments chimiques : le carbone (44,4 %), l'oxygène (49,4 %) et l'hydrogène (6,2 %).

Cette composition chimique permet de la classer dans le groupe des polysaccharides. L'hydrolyse complète de la cellulose dans les solutions des acides minéraux (sulfuriques ou chlorhydriques) donne 96-98 % de D-glucose (ou D-glucopyranose : $C_6H_{12}O_6$) qui peut être considéré comme l'élément primaire de sa structure.

On sait bien que le D-glucose peut exister sous deux formes isomères : α -D-glucose et β -D-glucose. La figure 1 exprime cette différence :

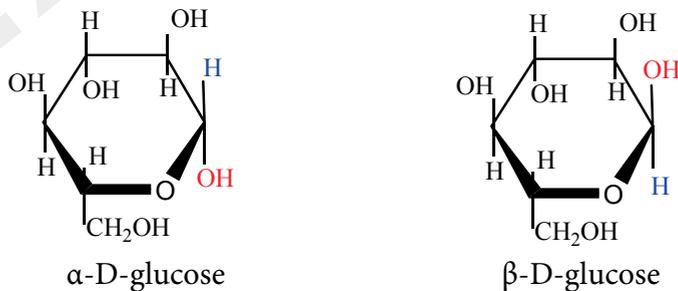


Figure 1 : Forme isomère de D-glucose.

Nous pouvons actuellement confirmer que la cellulose se compose des

molécules de β -D-glucose, tandis que l'amidon se compose de α -D-glucose.

On a également trouvé que le polysaccharide se produit par une polycondensation des unités de glucose au cours de la synthèse biologique dans les cellules végétales.

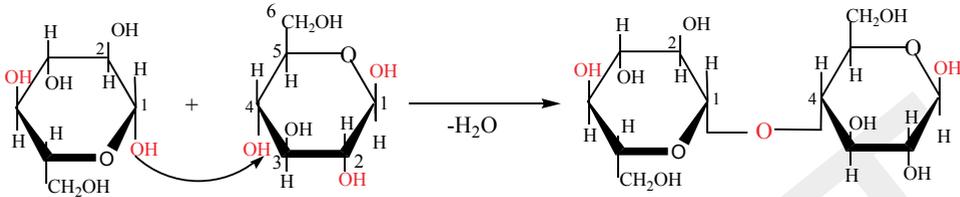


Schéma 1 : Réaction de polycondensation des D-glucoses.

Chimiquement, la cellulose est donc un polyglucoside composé d'unités glucopyranose liées entre elles par les liaisons β -glucosidique 1-4. La numérotation 1-4 se rapporte à la liaison des deux cycles qui s'établit entre le carbone de l'un et de l'autre. L'énergie de cette liaison est de 320-360 kJ/mol.

En tenant compte de toutes ces particularités structurales, la formule développée de la cellulose peut être présentée suivant le modèle de Meyer & Mische :

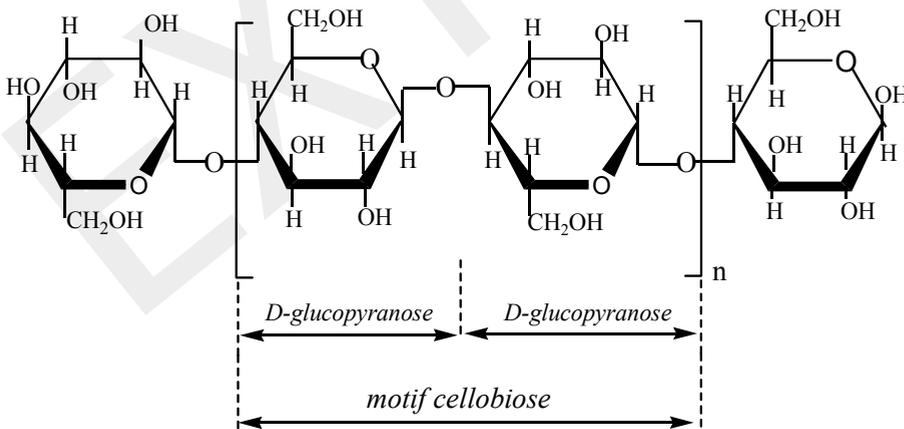


Figure 2 : Structure chimique d'une chaîne cellulosique.

Le motif cellobiose a en effet été retrouvé parmi les autres produits de l'hydrolyse de la cellulose. Elle est toutefois également constituée d'autres

unités de sucre comme le galactose, le mannose et le xylose. Ce dernier est considéré comme responsable de la fragilité des liaisons glucosidiques dans les chaînes cellulosiques.

1.1.1. Degré de polymérisation de la cellulose

La cellulose est caractérisée par son degré de polymérisation (DP) qui correspond au nombre moyen des motifs de glycopyranose dans les chaînes macromoléculaires.

La cellulose n'est en effet pas isomoléculaire, mais elle possède une faible polydispersité. Les chaînes macromoléculaires n'ont pas la même longueur ; il s'ensuit que le degré de polymérisation n'exprime qu'une valeur moyenne. Il dépend fortement de la nature et de l'état des fibres (fibres blanchies, mercerisées, teintées, etc.).

Dans le tableau 1, nous illustrons les DP pour les différentes fibres cellulosiques. Plus le DP est bas, plus la fibre est fragile mécaniquement et chimiquement.

Fibres cellulosiques	Degré de polymérisation (DP)
Coton	2 000 – 3 000
Ramie	2 700
Lin	2 500
Fibranne	700 – 1 300
Rayonne-viscose	250 – 700
Rayonne-cuproammoniacal	400 – 600
Rayonne d'acétate	200 – 300

Tableau 1 : Degrés de polymérisation de différentes fibres cellulosiques.

Durant les opérations d'ennoblissement, les fibres cellulosiques subissent des dégradations chimiques plus ou moins importantes. Ces dégradations sont manifestées par la rupture des liaisons intramoléculaires et la diminution du DP de la cellulose. La différence entre le DP mesuré sur un échantillon avant et après l'ennoblissement représente le critère le plus précis du niveau de dégradation de la matière textile au cours des traitements.

1.1.2. Sites actifs de la cellulose

Le motif de glucopyranose qui constitue les chaînes macromoléculaires de la cellulose comporte trois groupes hydroxyles : un hydroxyle d'alcool primaire ($-\text{CH}_2\text{OH}$) et deux autres d'alcool secondaire ($-\text{CHOH}-$). À l'extrémité de chaque chaîne macromoléculaire existe toutefois deux motifs terminaux de glucopyranose qui contiennent quatre groupes hydroxyles.

L'importance de ces extrémités est pourtant négligeable dans les 2 000-3 000 motifs de la glucopyranose.

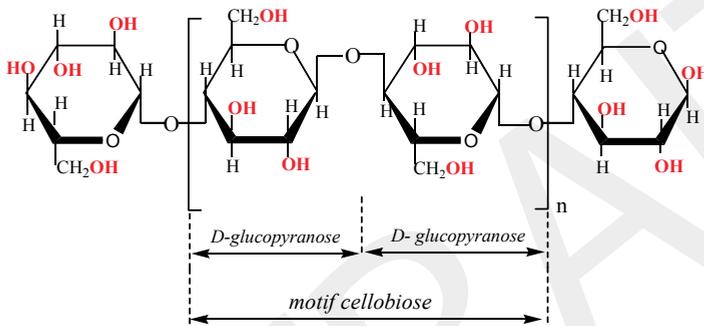


Figure 3 : Sites réactifs de la cellulose.

Pour les colorants réactifs, les recherches ont confirmé que ces colorants réagissent principalement avec $-\text{OH}$ primaire de la sixième position.

1.1.3. Interactions intermoléculaires

Les plus fortes interactions qui peuvent exister entre les molécules cellulosiques sont dues aux liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles, à condition que la distance entre ces groupes ne dépasse pas $2,6 \text{ \AA}$. L'énergie de cette liaison est de 20,9 à 30,4 kJ/mol.

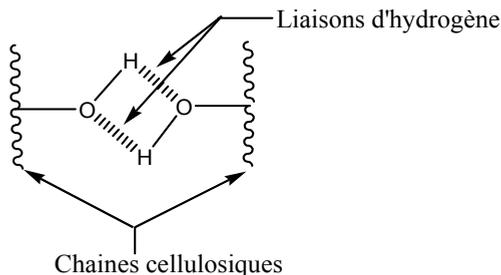


Figure 4 : Interaction intermoléculaire dans la cellulose.

Ce type d'interaction intermoléculaire constitue des ponts d'hydrogène qui stabilisent la structure de la fibre. Ils assurent aux fibres des propriétés mécaniques assez élevées, notamment une forte ténacité. Les interactions d'hydrogène et le blocage mutuel des hydroxyles confèrent à la cellulose son caractère d'insolubilité dans l'eau, ce qui est paradoxal pour un triacool.

1.1.4. Morphologie de la cellulose

On suppose actuellement que les « paquets » de macromolécules de la cellulose sont agrégés entre eux pour former des microfibrilles. Le diamètre des microfibrilles est de l'ordre de 24 à 6 nm. Les microfibrilles de longueur variable ne sont pas disposées chaotiquement dans la fibre, mais forment des fibrilles arrangées sous forme des spirales autour de l'axe de la fibre. L'épaisseur de ces fibrilles est de 20-30 nm et au moins 10 000 nm de longueur. La direction de spirale est inversée plusieurs fois tout au long de la seule fibre.

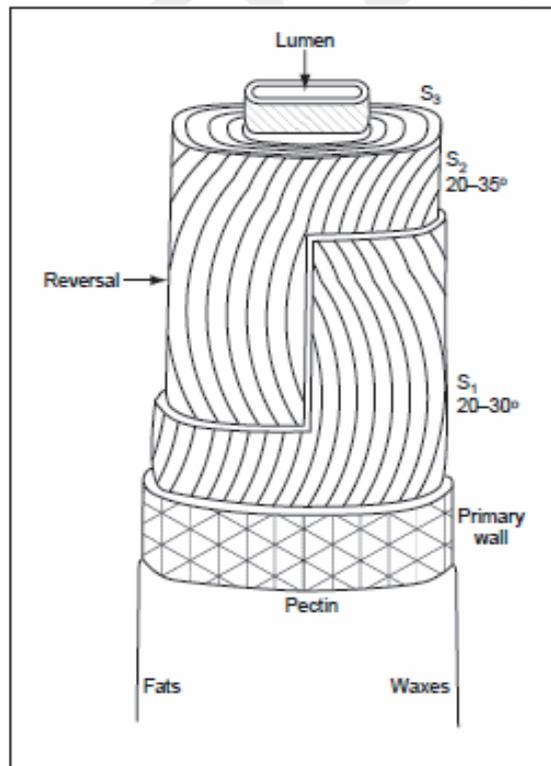


Figure 5 : Morphologie de la fibre du coton.

Sur la fig. 5, on voit bien que la fibre du coton constitue une structure fibreuse, sa morphologie représente trois principales structures : 1^{re} couche, 2^e couche et le lumen.

– **1^{re} couche** : constituée d'un réseau fibreux de la cellulose couverte d'une sous-couche de pectine, protéine, matières minérales et la cire, qui peut être éliminée par un traitement à la soude caustique (débouillissage).

– **2^e couche** : représente le volume majeur de la matière fibreuse mure, constituée presque entièrement de la cellulose arrangée sous forme des fibrilles en spirale autour de l'axe de la fibre. La direction du spiral est inversée plusieurs fois tout au long de la seule fibrille (elle varie entre la torsion S et la torsion Z).

– Le **lumen** est défini comme le reste du canal central où les chaînes de la cellulose sont développées et relaxées vers la seconde couche de la fibre. Il contient encore le reste de quelques protéines.

1.1.5. Structure fine

La structure fine de la cellulose a été déterminée par la méthode de diffraction des rayons X et par des méthodes fondées sur la polarisation du rayonnement infrarouge.

Dans les microfibrilles, les macromolécules forment des zones cristallines où elles sont alignées et serrées les unes contre les autres en formant une structure très compacte semblable à celle d'un cristal. Les macromolécules peuvent passer d'une microfibrille à une autre, ce qui peut constituer un lien fort entre ces fibrilles.

On estime que la structure des zones cristallines est tellement serrée que la diffusion même de petites molécules dans ces zones n'est pas possible (voir également la fig. 8).

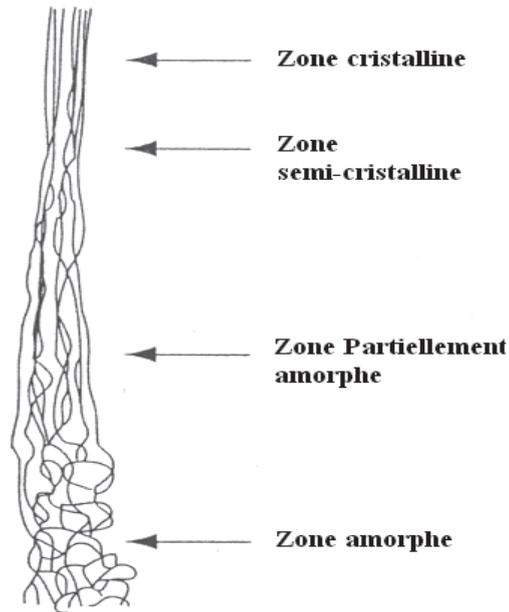


Figure 6 : Structure des chaînes moléculaires dans la fibre de la cellulose (amorphe – cristalline).

Comme il est montré dans la fig. 6, il existe aussi des zones dites amorphes où les macromolécules sont enchevêtrées et disposées en désordre. La diffusion dans ces zones est relativement très facile.

Le taux de cristallinité est déterminé par le rapport des zones cristallines sur la totalité des zones existant, exprimé en pourcentage. Pour le coton, il est de 50-70 %. La viscose (cellulose régénérée) possède une proportion plus faible des zones cristallines, il est de 30-35 %. Généralement, la proportion des zones amorphes détermine considérablement le pouvoir gonflant et la réactivité des fibres cellulosiques.

Sur la fig. 6, on aperçoit de petites zones d'intersection entre les zones cristallines et amorphes dites zones transitoires ou semi-cristallines. Dans ces zones, les macromolécules sont plus orientées par rapport aux zones amorphes et moins orientées par rapport aux zones cristallines. Les zones semi-cristallines influent considérablement sur les propriétés physicochimiques des fibres cellulosiques. Car dans certaines conditions (dans le cas du gonflement des fibres causé par l'effet thermique ou par l'action d'un agent gonflant), elles peuvent diminuer la cristallinité de la fibre.

1.1.6. Accessibilité de la fibre

La fig. 7 représente la surface d'une fibre du coton vue par un microscope électronique avec un grossissement de 5 500 fois. On peut voir que cette fibre est composée des fibrilles plus ou moins orientées dans le sens de la longueur de la fibre. Entre ces fibrilles, il existe une multitude des pores submicroscopiques remplis de l'air.

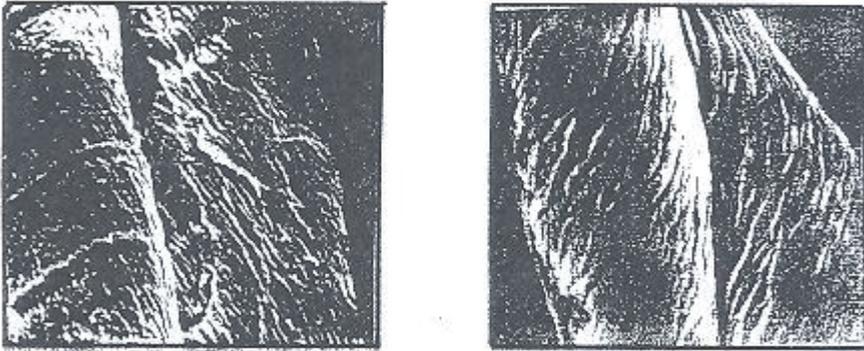


Figure 7 : Structure fibrillaire du coton.

La porosité des fibres de coton sec déterminée par les différentes méthodes (méthodes d'absorption d'azote ou d'autres gaz) est généralement égale à environ 42-43 %.

D'après plusieurs recherches, la taille moyenne de ces pores ne dépasse pas 0,5-2 μm . C'est pour cette raison qu'à l'état sec, les fibres du coton ne sont pas accessibles aux matières colorantes. Par contre, en milieux aqueux, les fibres gonflent et la dimension des pores augmente jusqu'à 3- 7 μm , ce qui permet une accessibilité facile des molécules colorantes. La surface intégrale de ces pores constitue la surface interne de la fibre. Elle est de 15-20 m^2/g pour la fibre sèche et de 100-200 m^2/g pour la fibre mouillée.

Cette surface joue un rôle extrêmement important pour les traitements humides, car elle constitue un passage fondamental à travers lequel les produits chimiques et les colorants diffusent dans le substrat cellulosique.

Il faut signaler que d'après un concept relativement récent (fig. 8), les zones cristallines peuvent être accessibles aux produits chimiques à travers deux surfaces :

1. Surface d'inclinaison des fibrilles cristallines, désignée par C.

2. Surface entre les zones cristallines, désignée par B. Elle est relativement moins ordonnée.

La zone de coalition des surfaces hautement ordonnées (désignée par A) n'est par contre pas accessible.

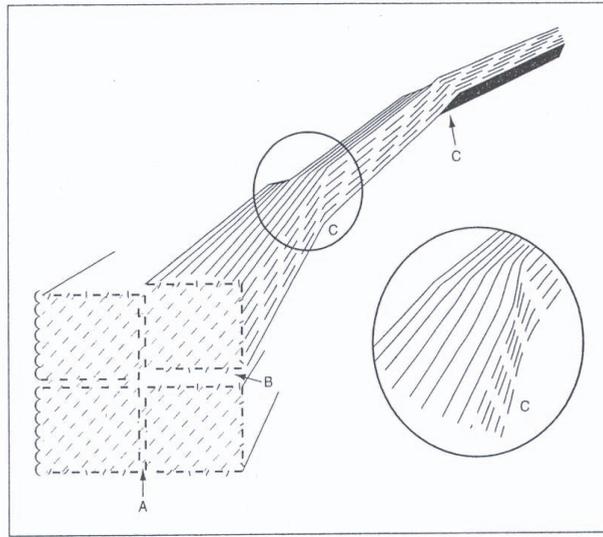


Figure 8 : Fibrilles du coton.

A, coalition des surfaces hautement ordonnées

B, surfaces désordonnées

C, surfaces des zones des fibrilles inclinées ou tordues

1.1.7. Action des acides

La cellulose résiste très mal aux actions des acides minéraux (sulfuriques, chlorhydriques, etc.) concentrés et même dilués à chaud.

Les acides organiques (acides formiques, acides acétiques, etc.) n'attaquent par contre pratiquement pas les fibres cellulosiques.

Les acides minéraux détruisent quant à eux assez facilement la cellulose en la transformant d'abord en hydrocellulose, puis en glucose soluble dans l'eau. On peut toutefois utiliser ces acides en faible concentration et à température modérée pour des traitements d'ennoblissement à condition de bien rincer le tissu et de le neutraliser (par la soude ou le carbonate) avant le séchage.

1.1.8. Mécanisme de l'hydrolyse acide

La sensibilité de la cellulose aux acides est expliquée par l'hydrolyse des liaisons β -glucosidiques qui relient les motifs moléculaires de glucopyranose dans la macromolécule cellulosique. Le mécanisme de cette hydrolyse acide peut être expliqué selon les étapes suivantes :

🔧 Protonation de la liaison β -glucosidique

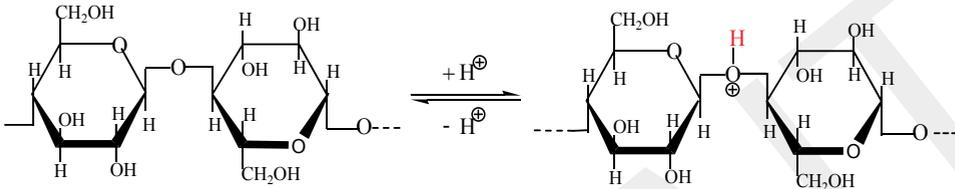


Schéma 2 : Protonation de la liaison β -glucosidique.

🔧 Dissociation de l'ion formé

On obtient une dissociation de l'ion avec la rupture de la liaison β -glucosidique et la formation d'un ion glucosyl.

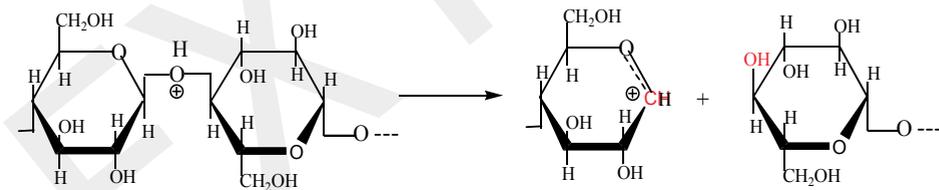


Schéma 3 : Rupture de la liaison β -glucosidique.

🚩 Réaction de l'ion glucosyl avec de l'eau

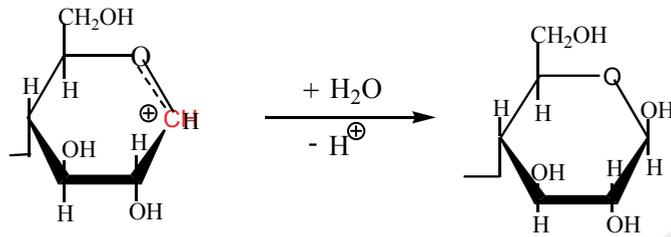


Schéma 4 : Réaction d'addition de l'eau sur l'ion glucosyl.

1.1.9. Produits de l'hydrolyse acide

Au début du processus de la destruction acide, on assiste à la formation des cellodextrines composées, au maximum, de 80 motifs glucosidiques (ou glucopyranose). Dans un deuxième temps, on constate la formation de molécules plus courtes, puis de la cellobiose et, finalement, du glucose.



Schéma 5 : Réaction d'hydrolyse acide de la cellulose.

Dans le cas de l'acide chlorhydrique à 44 %, cette hydrolyse est totale. D'après le schéma 5, l'hydrolyse de la cellulose est bien possible sous l'action de l'eau seule en absence des acides. Néanmoins, le processus sera trop long.

Les acides n'entrent pas directement dans l'hydrolyse de la cellulose, mais permettent d'accélérer fortement la vitesse de cette réaction, cela signifie qu'elles sont des catalyseurs de l'hydrolyse de la cellulose.

1.1.10. Différents degrés de la destruction acide

L'action destructive des acides sur la cellulose dépend essentiellement de quatre facteurs :

- la nature de l'acide ;
- la concentration de l'acide ;
- la température ;
- la durée de traitement.

Suivant leur pouvoir destructif, les acides utilisés en ennoblement peuvent être classés comme suit :

Acide borique < acide acétique < acide formique < acide oxalique < acide phosphorique < acide sulfurique < acide nitrique < acide chlorhydrique.

La vitesse de l'hydrolyse augmente avec l'élévation de la température, de l'augmentation de concentration et de la durée de traitement.

En ennoblement, l'hydrolyse est effectuée toujours dans un milieu hétérogène. Pour cette raison, les différentes parties des fibres cellulosiques sont détruites différemment. Avant tout, l'acide détruit la couche superficielle de la fibre, puis pénètre plus profondément surtout dans les zones amorphes. Généralement, on n'obtient jamais un seul composé, mais un mélange très complexe des produits de différents degrés de destruction de la cellulose. Ce mélange est connu par l'hydrocellulose. La formation de l'hydrocellulose se produit par des ruptures des chaînes macromoléculaires en transformant le coton en une matière friable. Contrairement à la cellulose non dégradée, l'hydrocellulose est un corps mécaniquement fragile, soluble dans les solutions alcalines et possède des propriétés réductrices.

1.1.11. Précautions contre l'hydrolyse acide de la cellulose

En résumé, pour protéger la cellulose contre cette dégradation profonde, la concentration de l'acide sulfurique (couramment utilisé en ennoblement des matières textiles) ne doit pas dépasser 3-5 g/l, également la température de 40-50 °C et la durée de traitement de 15-20 min.

1.1.12. Action des oxydants

Comme il est précité plus haut, chaque fragment glucosidique compte trois hydroxyles dans la chaîne macromoléculaire de la cellulose : un hydroxyle primaire et deux autres secondaires. Tous les trois sont sensibles à l'oxydation et peuvent s'oxyder d'abord en groupement aldéhydique ou cétonique à caractère réducteur ou, si l'oxydation persiste encore, on pourra également avoir des groupements carboxyliques.

La dégradation de la cellulose sous l'action des oxydants n'est

généralement pas limitée par ces transformations. On peut ainsi, surtout dans des conditions plus sévères, constater une rupture des liaisons intramoléculaires β -glucosidiques C1-C4. Cela provoque la diminution du degré de polymérisation et de la solidité dynamométrique de la fibre.

Les étapes de l'oxydation de la cellulose sont reproduites sur le schéma suivant :

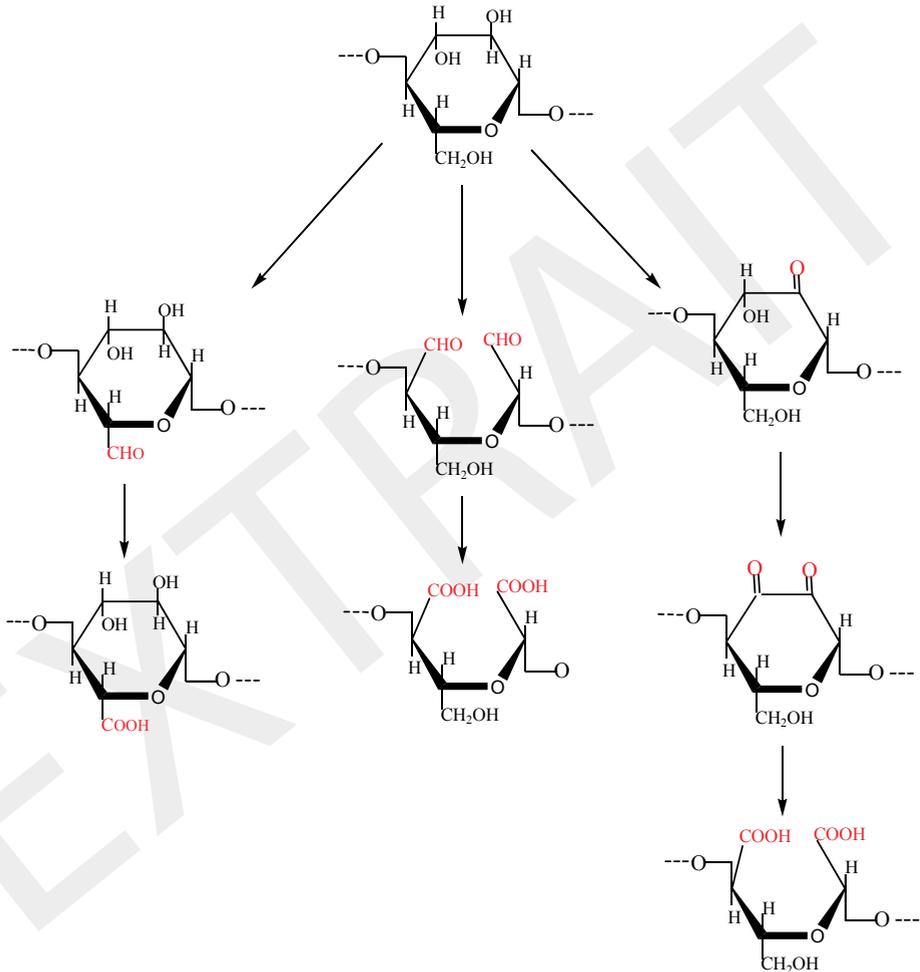


Schéma 6 : Produits de l'oxydation de la cellulose.

L'oxydation de la cellulose est un processus très complexe causé par un déroulement simultané de plusieurs mécanismes et étapes décrites ci-dessus.

La corrélation entre les groupements carbonyles (aldéhydes ou

cétones) et les groupements carboxyliques dans la cellulose dégradée dépend des conditions d'oxydation, notamment, du pH du milieu, de la température, de la nature de l'oxydant et de sa concentration.

Pourtant, il existe un certain nombre d'oxydants qui n'oxydent que les hydroxyles bien spécifiques : C2, C3 ou C6. Cela est connu par l'oxydation sélective de la cellulose. Cette dernière peut être réalisée de deux façons différentes :

Par action du dioxyde d'azote NO_2

L'oxydation s'effectue de préférence sur les hydroxyles primaires pour former les groupes carboxyliques.

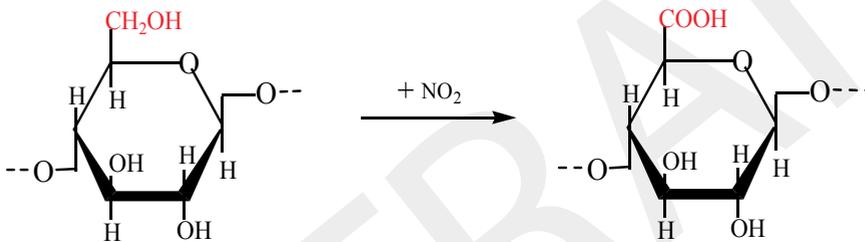


Schéma 7 : Oxydation de la cellulose par le dioxyde d'azote.

Par action des solutions de l'acide tétraoxoiodique (HIO_4) ou de ses sels

L'oxydation se fait simultanément sur tous les hydroxyles secondaires avec la formation des groupements aldéhydiques et la rupture du cycle glucosidique.

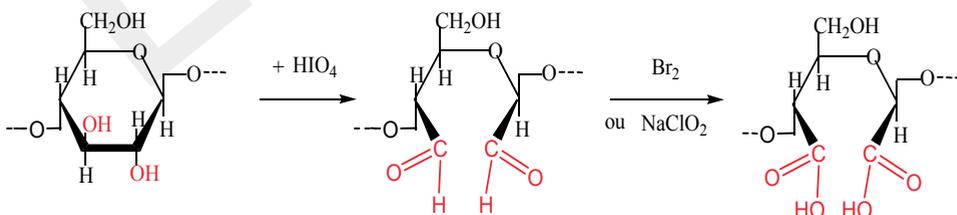


Schéma 8 : Oxydation de la cellulose par l'acide tétraoxoiodique.

En ennoblissement, la dégradation oxydante peut survenir principalement au niveau de l'opération de blanchiment.