

MINISTERE DE L'INDUSTRIE ET DE L'ENERGIE

INSTITUT NATIONAL DES INDUSTRIES MANUFACTURIERES
BOUMERDES

THESE

Présentée à l'I.N.I.M en vue de l'obtention
du grade de **MAGISTER**

Spécialité : Génie Industriel

Option : Chimie textile

par : **MAZOUZ AISSA**

Ingénieur I.N.I.L

**Thème : CONTRIBUTION A L'ETUDE D'UNE PATE MOUSSEE
D'IMPRESSION PAR LES COLORANTS REACTIFS**

Directeur de thèse : Mr RJEVSKY V.
CO-Directeur de thèse : Mr MAALLEM M.

Soutenue le : 15 Mars 1995

devant le jury composé de:

Président :	M.T ABADLIA	Maitre de Conférence	INMC Boumerdes
Présidents :	A. SERIER	Maitre de Conférence	INIM Boumerdes
	M. MAALLEM	Chargé de Cours	INIM Boumerdes
	K. HAMOUDI	Chargé de Cours	INH Boumerdes

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
PARTIE THEORIQUE	
I. Généralités sur l'impression mousse avec les colorants réactifs:	4
I.1 Généralités sur la formation et la stabilité de la mousse:	4
Production de la mousse. Stabilité de la mousse. Mousses instables. Mousses métastables. Facteurs influant sur la stabilité de la mousse.	
I.2 Tensio-actifs:	11
Structure chimique. Classification. Tensio-activité.	
I.3 Impression mousse:	17
Avantages de l'impression mousse. Impression sur différentes machines.	
I.4 Colorants réactifs.	23
PARTIE EXPERIMENTALE	
II MATERIELS ET METHODES:	35
II.1 Produits chimiques	35
II.2 Caractéristiques du substrat utilisé.	41
II.3 Appareils et dispositifs	41
II.4 Détermination des paramètres expérimentaux.	42
II.5 Influence de l'urée, du bicarbonate de sodium, du ludigol et des épaississants sur la formation et la stabilité de la mousse.	43

II.6 Détermination de l'hydrolyse de colorant, des viscosités des pâtes moussées et des solidités des impressions.	43
III. Détermination des paramètres expérimentaux.	48
III.1 Choix du tensio-actif.	48
III.2 Concentrations de travail.	50
III.3 Vitesse d'agitation.	49
III.4 Temps d'agitation.	51
III.5 Influence des différents produits sur la formation et la stabilité de la mousse: bicarbonate de sodium, urée, ludigol, savon de ménage, glycérine, carboxyméthylecellulose et alginate de sodium	53
III.6 Composition et stabilité de la pâte.	64
IV. Détermination de l'hydrolyse du colorant, des viscosités et solidités des impressions.	66
IV.1 Détermination de l'hydrolyse du colorant	66
IV.2 Détermination des viscosités des pâtes	71
IV.3 Comparaison des solidités des impressions.	79
CONCLUSION	81
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	83
ANNEXES	

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l' INSTITUT NATIONAL DES INDUSTRIES MANUFACTURIERES BOUMERDES.

Au terme de ce travail, il m'est très difficile d'exprimer en quelques mots la reconnaissance que j'ai envers tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont apporté leurs concours de quelque nature que ce soit.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Messieurs R.RJEVESKY maître de conférence et M. MAALEM chargé de cours d'avoir contribué à ma formation et d'avoir dirigé ce travail. Leurs conseils et leurs suggestions ont été déterminants pour la réalisation de ce travail.

En présentant ce travail, je tiens à remercier Monsieur M.T. ABAULIA Maître de conférence à l'Intitut National des Matériaux de Construction pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je voudrais remercier tout particulièrement Madame A.SERIER maître de conférence et Monsieur K. HAMOUDI chargé de cours pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté et en acceptant d'apprécier ce présent travail.

Que Messieurs M. AHMED NACER, B.ZERGOUAD et Mademoiselle A.ARAR trouvent en ces lignes mes sincères remerciements pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté.

Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel de l'Institut m'ayant aidé de près ou de loin à la finalisation de ce travail.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

De nos jours, la réduction de la consommation énergétique, de la consommation d'eau et la sauve garde de l'environnement sont devenues les principaux soucis des entreprises. C'est la raison pour laquelle la tendance actuelle est à la minimisation de la quantité d'eau entraînée par le tissu imprégné.

Dans l'ennoblissement des textiles, les produits chimiques et les colorants sont appliqués sur la matière textile par imprégnation par surplus de bain. Surplus qui sera éliminé par la suite jusqu'à 60 -120 % du poids du textile sec.

L'excès d'eau est utilisé pour diluer et appliquer uniformément les produits chimiques sur le textile. Par la suite cette eau sera éliminée par évaporation lors du séchage.

En règle générale, on dit que les frais d'énergie sont proportionnels à la quantité d'eau à évaporer [1]. Un abaissement de 10 % du taux d'exprimage permet d'économiser 20 Kg de fuel par tonne de matière textile à sécher [2]. La diminution de la quantité d'eau entraînée par le textile peut se faire par exprimage, succion ou par application minimale de bain.

L'application minimale de bain donne la possibilité d'appliquer jusqu'à 10 % seulement de solution. Mais le taux minimal pour le coton est de 30 % [3] pour garantir la pénétration et la distribution uniforme du colorant et des produits chimiques. Parmi les applications minimales du bain, on peut citer le transfert du bain, la pulvérisation et la mousse. Ces techniques permettent de :

- diminuer la consommation énergétiques dans des proportions importantes;

- diminuer les défauts imputables à la migration de la solution;

- travailler mouillé sur mouillé;
- travailler les tissus fragiles du fait du moindre gonflement des fibres;
- réduire la consommation des produits chimiques;
- moins polluer l'environnement par des rejets moindres;
- réaliser des effets nouveaux tels que: apprêt monoface ou biface différencié et teinture monoface ou biface différenciée.

Dans le cas de l'application de la mousse, l'idée de base consiste à réduire la quantité d'eau mise en oeuvre en la remplaçant partiellement par l'air. La dilution des produits chimiques à appliquer s'effectue en milieu expansé à l'aide des solutions tensio-actives.

Le travail présenté a pour but l'étude des facteurs influant sur la préparation, les propriétés et la qualité de la pâte moussée d'impression avec les colorants réactifs.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique approfondie où les facteurs essentiels contrôlant la mousse sont dégagés.

Les méthodes et le matériel utilisés, dans ce deuxième chapitre, sont simples. Toutefois leur présentation permet plus de clarté et de précision à une éventuelle mise en oeuvre.

Dans un troisième chapitre, nous avons déterminé les différents paramètres (concentration des produits, vitesse d'expansion et temps d'agitation), le choix a été porté sur les tensio-actifs anioniques.

Dans ce chapitre, nous avons également étudié l'influence des différents produits entrant dans la composition de la pâte sur la formation et la stabilité de la mousse et optimisés les différents paramètres.

Dans un quatrième chapitre, nous avons cherché à définir l'influence de la pâte moussée sur l'hydrolyse du colorant pendant le stockage et dans les premières eaux de lavage.

De même, nous avons étudié le comportement rhéologique de la pâte moussée et comparé les solidités des teintures obtenues par les pâtes moussées et ordinaires.

Enfin des conclusions ainsi que des références bibliographiques, utilisées dans cette recherche, sont présentées à la fin de ce mémoire.

CHAPITRE I.
GÉNÉRALITÉS SUR L'IMPRESSION MOUSSE
AVEC LES COLORANTS RÉACTIFS.

CHAPITRE I. GENERALITES SUR L'IMPRESSION MOUSSE AVEC LES COLORANTS REACTIFS

I.1. GENERALITES SUR LA FORMATION ET LA STABILITE DE LA MOUSSE

Pour étudier une pâte moussée, il faut connaître les facteurs influant sur la formation et la stabilité de la mousse.

Les mousses et les émulsions constituent toutes deux ce qu'on appelle des systèmes dispersés: système microhétérogène colloïdal.

Les mousses sont des dispersions d'un gaz dans un liquide. Les bulles de gaz (air) étant emprisonnées dans un liquide. Les liquides purs ne moussent pas. Pour qu'il ait moussage, il faut non seulement de l'eau et de l'air, mais encore un autre composant car le moussage dépend de l'activité superficielle des substances dissoutes.

Dans le cas de l'eau et de l'air, la tension superficielle du liquide s'oppose à la formation d'un film et ainsi à la formation de lamelles de mousse, si bien que seule la diminution de la tension superficielle, à l'aide des substances à pouvoir interfacial permet la formation de la mousse [4]. Il n'y a toutefois pas de relation directe entre la diminution de la tension superficielle et le pouvoir moussant. Il n'y a pas non plus de relation certaine entre le pouvoir moussant et les autres propriétés.

Dans les combinaisons ioniques à groupe hydrophile terminal, l'option de la formation de mousse est, en général, auprès des combinaisons avec 12-14C et, pour les combinaisons à groupe hydrophile interne, avec 14-16 C dans le reste hydrophobe.

I.1.1. PRODUCTION DE LA MOUSSE

Elle peut être produite par :

- insuflation de gaz,
- agitation mécanique,
- réaction avec dégagement de gaz,
- combinaison de ces différentes méthodes.

Lorsqu'on insuffle de l'air dans une solution tensio-active, il se forme des couches d'adsorption aux interfaces des bulles d'air. Lorsque les bulles d'air ascendantes percent l'interface solution tensio active / air, elles sont entourées d'une double couche, fig.1, ce qui fait apparaître des lamelles de mousses. Les lamelles de mousse renferment des composés monomoléculaires et une couche de liquide interlamellaire.

Il existe deux types de mousse : les mousses sphériques ou occluses et les mousses superficielles ou polyédriques.

Pour les mousses sphériques, il n'y a qu'une surface tendue et l'on peut comparer la bulle à une goutte, comme par exemple, la présence d'une goutte d'huile dans l'eau dispersée dans une émulsion.

Les mousses polyédriques peuvent être considérées comme le résultat de l'écoulement d'un liquide à travers une mousse sphérique. La mousse polyédrique est formée de cellules de gaz séparées, les unes des autres, de fines lamelles liquides.

Lorsqu'on fait mousser des solutions aqueuses de substances à faible activité superficielle, on obtient des mousses instables. Pour obtenir des mousses stables il faut utiliser des substances à forte activité superficielle.

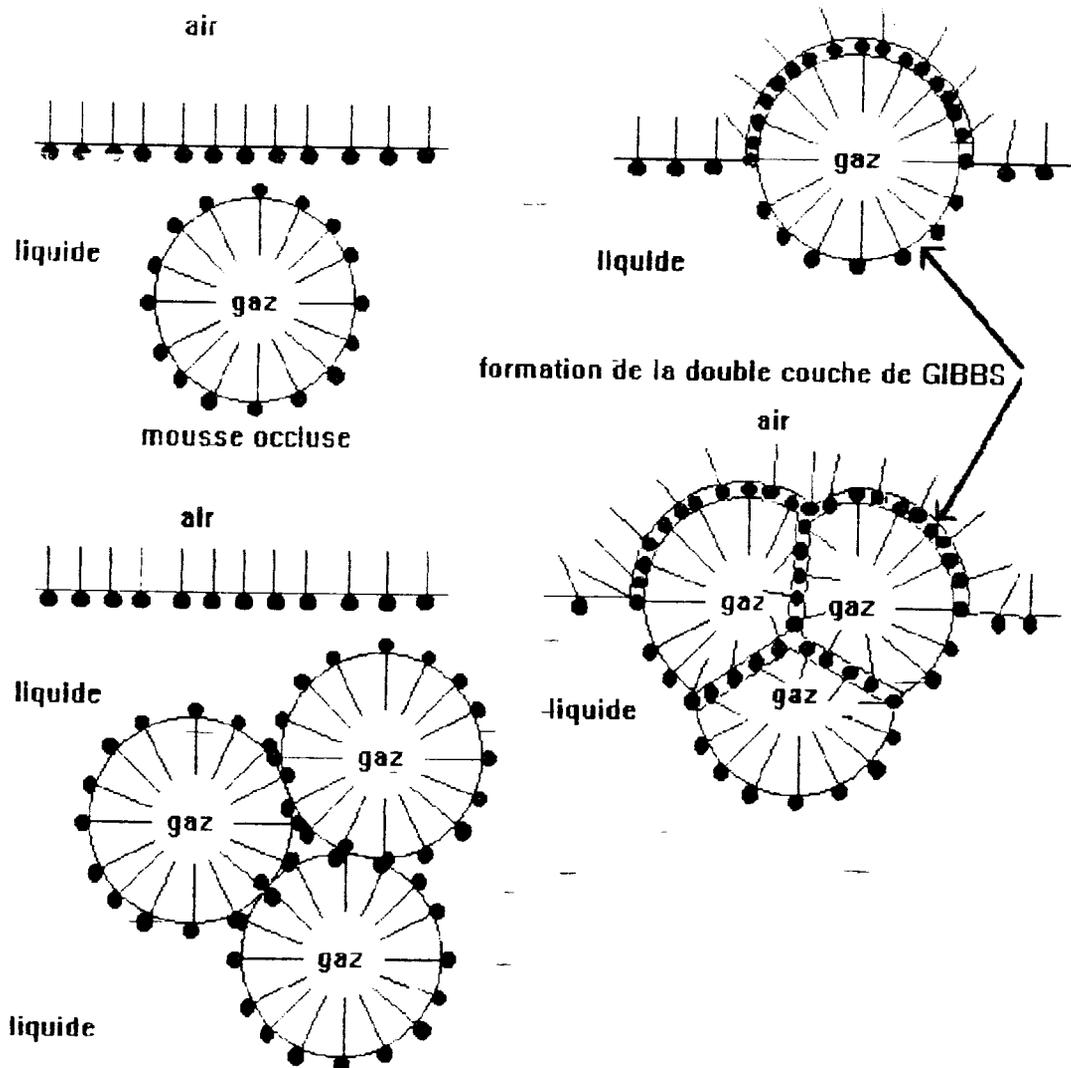


Fig.1. Mousses sphériques et polyédriques

Gibbs, dans sa théorie thermodynamique rapportée par Chitour [5], a démontré qu'un produit abaaisseur de tension superficielle se trouve à forte concentration à l'interface de solvant et de l'air. Si la concentration du tensio-actif est infiniment petite, la couche superficielle est presque exclusivement composée de molécules de solvant et ne peut y avoir de formation de mousse. Par ailleurs, si la concentration en tensio-actif est relativement importante, les couches superficielles sont composées presque uniquement de l'additif et il ne peut y avoir ici non plus une formation considérable de mousse. Il n'y a seulement production de mousse que dans les cas intermédiaires, car le volume de mousse produit est fonction de l'homogénéité d'une différence de tension superficielle entre la couche superficielle et la solution. Plus cette différence est grande, plus la consistance et la stabilité de la mousse sont importantes.

I.1.2. STABILITE DE LA MOUSSE

La stabilité joue un rôle important en impression textile. Si la mousse n'est pas stable, il est difficile de contrôler son application sur le tissu. Par contre, si elle est trop stable la pénétration au sein de la fibre sera insuffisante. Aussi une mousse doit être stable juste pendant un certain temps, le temps de la préparation et de l'application sur le tissu. Après cela elle doit se décomposer afin que les produits pénètrent au sein du textile.

I.1.2.1. DEFINITION DE LA STABILITE

Dans le cas général, l'équilibre est le résultat des forces antagonistes; les unes tendent à réunir les micelles entre elles pendant que les autres s'opposent à cette agrégation.

Les attractions entre micelles sont dues à l'agitation moléculaire. Les forces de répulsion électrostatique augmentent en raison inverse au carré de la distance

intermicellaire. Ainsi donc, d'une part, les forces de cohésion à la limite de séparation des deux phases tendent à rendre la surface minimale; c'est à dire sont une cause d'instabilité. D'autre part, les forces électriques de désagrégation ou de dislocation constituent une force de stabilité. D'une manière générale, on désigne par :

W_c : l'énergie potentielle de cohésion
 W_e : l'énergie potentielle électrique

L'énergie totale est désignée dans ce cas par:

$$W_{tot} = W_c - W_e$$

Si W_c est l'accroissement d'énergie potentielle de cohésion pour une variation ds (variation d'une unité de surface); le terme de tension superficielle relatif aux forces de cohésion est :

$$\phi_c = \frac{dW_c}{ds}$$

De même en représentant par dW_e , la variation d'énergie potentielle électrique pour une variation de surface ds , la tension superficielle relative aux forces électriques est:

$$\phi_e = \frac{dW_e}{ds}$$

Dans ce cas la tension superficielle totale sera :

$$\phi = \frac{dW_c}{ds} - \frac{dW_e}{ds} = \frac{dW_c - dW_e}{ds}$$

Cette relation montre que la tension superficielle peut avoir une valeur négative, ce qui correspond aux conditions de stabilité maximale. En d'autres termes, les forces électriques agissent dans le sens d'un agrandissement de la surface. Elles sont bien une cause de désagrégation; alors que les forces de cohésion produisent un effet contraire.

I.1.2.2. MOUSSES INSTABLES

Du point de vue énergétique, la mousse n'est pas un état stable car elle présente une plus grande surface, c'est à dire une plus grande énergie superficielle libre que les composants de base air / liquide. C'est pourquoi toutes les mousses ont tendance à se décomposer. Les mousses instables sont généralement obtenues à partir des substances à faible activité superficielle. Ces mousses s'effondrent continuellement dès leur formation à cause de l'écoulement du liquide interlamellaire. L'écoulement du liquide et la stabilité des mousses dépendent de l'épaisseur de la couche lamellaire qui, en diminuant l'épaisseur de la couche lamellaire, ralentit l'écoulement du liquide. Ainsi la mousse devient stable [6].

I.1.2.3. MOUSSES MÉTASTABLES

L'état le plus convenable à l'obtention de mousse métastable est l'état de Dervichian appelé mésophorme, intermédiaire entre l'état liquide et l'état solide [7]. Les mousses métastables sont caractérisées par le fait que le liquide interlamellaire ne s'écoule pas continuellement jusqu'à la destruction totale de la mousse, mais que cet écoulement s'arrête à un moment donné. A la suite de cet écoulement, les bulles d'air perdent leur indépendance et s'amassent en donnant des mousses polyédriques ou métastables.

1.1.2.4. FACTEURS INFLUANT SUR LA STABILITE

Le facteur stabilité est très important car une mousse instable ou trop stable ne peut être utilisée en industrie textile. C'est pourquoi il faut tenir compte des différents facteurs influant sur la stabilité:

a- Tension superficielle:

L'abaissement de la tension superficielle favorise le moussage et la stabilité de la mousse.

b- Vitesse de drainage:

Le drainage détermine la stabilité de la phase liquide de la mousse. Il consiste en l'écoulement du liquide à partir de la mousse sous l'action de la force de la pesanteur. Le drainage diminue l'épaisseur des lamelles jusqu'à 50-150 Å. Cet état favorise la destruction de la mousse.

c- Viscosité:

Elle diminue la vitesse de drainage. La stabilité de la mousse augmente avec l'augmentation de la viscosité du liquide interlamellaire.

d- Chaleur:

La formation et la stabilité de la mousse augmentent jusqu'à une certaine température puis elle diminue.

e- Evaporation:

L'évaporation des films interfaciaux tend à provoquer leur destruction. Ainsi pour conserver longtemps des mousses, il est indiqué de les placer dans un espace clos.

I.2. TENSIO-ACTIFS

Les substances tensio-actives ou agents de surface sont des produits chimiques à poids moléculaire peu élevé dont les molécules sont constituées d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe. En raison de leur caractère amphiphile, ils développent en solution aqueuse une activité interfaciale,

c'est à dire qu'ils s'accumulent dans les surfaces de séparation de la phase aqueuse et de la phase gazeuse, liquide ou solide. Ils forment aussi des films monomoléculaires à la surface de séparation, ce qui a une influence sur les propriétés du système présent pouvant aboutir sur des effets désirés ou non. Ce phénomène qui explique en partie l'utilisation répandue des tensio-actifs, a pour conséquences:

- la réduction de la tension interfaciale entre l'eau et la phase voisine,
- le changement de propriétés de mouillage entre eau et phase solide,
- la formation de couches doubles.

1.2.1. STRUCTURE CHIMIQUE

Les substances à activité interfaciale ont une structure asymétrique et essentiellement linéaire qui compte deux parties, l'une hydrophobe constituant une chaîne plus ou moins longue, l'autre un groupe hydrophile. Le reste hydrophobe est en général un hydrocarbure aliphatique linéaire ou ramifié qui peut comprendre dans sa chaîne des doubles liaisons, des hétéroatomes ou des hétérogroupe. Cette partie hydrophobe de la molécule peut également être constituée par des restes aromatiques alkylés, mais on n'y rencontre que rarement des restes aromatiques purs.

Le caractère hydrophobe augmente avec la longueur de la chaîne tandis que les doubles liaisons, les hétéroatomes et les hétérogroupe abaissent l'hydrophobie en raison de leur valences résiduelles.

La partie hydrophile de la molécule est, en général, constituée par des groupes acides ou basiques dont l'action solvatante tient à la présence de valences principales tendant à former des sels ou à celle des groupes non salifiables dont l'hydrophilie provient des valences résiduelles.

Les groupes hydrophiles les plus importants sont les suivants:

a- Groupes acides :

$-\text{COO}^- \text{Na}^+$	groupe carboxyle,
$-\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$	groupe des esters sulfuriques,
$-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	groupe des esters sulfoniques,
$-\text{OPO}_3^{--} 2\text{Na}^+$	groupe des esters O phosphoriques.

b- Groupes basiques:

$-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	amine primaire,
$=\text{NH} \cdot \text{HCl}$	amine secondaire,
$\bar{=}\text{N} \cdot \text{HCl}$	amine tertiaire,
$[\bar{=}\text{N}]^+ \text{Cl}^-$	amine quaternaire.

c- groupes non salifiants:

$-\text{O}-$	groupe éther,
$-\text{OH}$	groupe hydroxyle,
$-\text{CONH}-$	groupe carbonamide,
$-\text{SO}_2\text{NH}-$	groupe sulfonamide.

1.2.2. CLASSIFICATION DES TENSIO-ACTIFS

Les tensio-actifs sont, en général, classés selon la constitution de leur molécule. En se basant sur les groupes hydrophiles, on distingue:

-les tensio-actifs ionogènes : contiennent un groupe hydrophile qui peut se dissocier en ions, l'un rattaché au

groupe hydrophobe (à longue chaîne hydrocarbonnée) appelée " ion tensio-actif ", l'autre est le contre ion sans propriétés hydrophobes.

Selon la charge que porte l'ion tensio-actif, on distingue :

- les tensio-actifs anioniques :

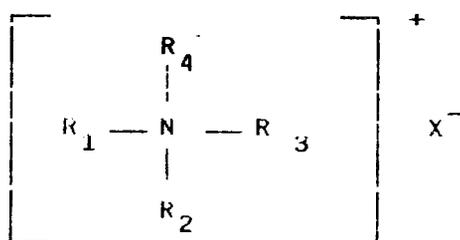
- savons carboxylates $R-COO^-$

- sulfates $R-O-SO_3^-$

- sulfonates $R-SO_3^-$

- thiosulfates $R-S-SO_3^-$

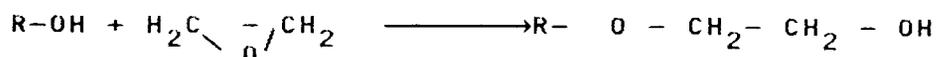
- les tensio-actifs cationiques : l'ion tensio-actif. Les tensio-actifs de ce groupe renferment toujours au moins un atome d'azote, engagé dans une fonction amine ou introduit dans un hétérocycle. le plus souvent, ce sont les sels d'ammonium quaternaires dont les atomes d'hydrogène sont substitués par les radicaux alkyles ou aryles.



- les tensio-actifs non ioniques : le groupe hydrophile de cette classe ne porte aucune charge et n'est pas en mesure de se dissocier en ions. Mais il doit avoir un caractère polaire pour pouvoir être en interaction avec les molécules de l'eau de haute polarité.

L'action hydrophile de ces groupes est en général plus faible. Pour cette raison, les tensio-actifs non ioniques contiennent souvent plusieurs groupes hydrophiles.

Ce sont des produits de condensation des alkyles phénols, des alcools gras, des amines avec l'oxyde d'éthylène de formule:

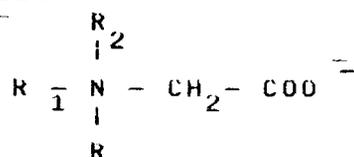


- les tensio-actifs amphotères comportent dans leur molécule une fonction acide et une fonction amine. Ils se comportent comme :

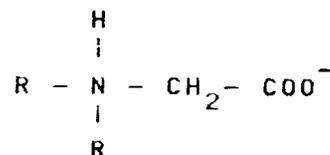
- anionique en milieu basique,
- cationique en milieu acide.

exemples :

Bétaine:



Acide aminé:



1.2.3. MECANISME D'ACTION DES SUBSTANCES A ACTIVITE INTERFACIALE

Il repose sur un phénomène fondamentale que l'on peut décomposer de la façon suivante [8] :

- les substances à activité interfaciale en solution se concentrent et s'absorbent à la surface libre, de même qu'aux interfaces :

-formation d'une couche monomoléculaire:

la structure, les propriétés mécaniques et électriques de cette couche monomoléculaire ont une influence particulière

envers l'objectif: émulsification, mouillage, moussage, dispersion etc...

。 L'abaissement de la tension interfaciale est lui-même une conséquence de la couche monomoléculaire. Les molécules tensio-actives se comportent physiquement comme des agents de surface, la partie mobile (ionisable) de la molécule immergée dans l'eau, la partie apolaire (hydrocarburée) hors de l'eau.



1.2.4. COMPORTEMENT DES SUBSTANCES A ACTIVITE INTERFACIALE

a- Tension superficielle

Les molécules superficielles d'une surface condensée ne sont pas dans le même état thermodynamique que celui à l'intérieur du liquide. Pour augmenter la surface d'un corps condensé, il est nécessaire de fournir un travail contre les forces d'attraction vers l'intérieur; par conséquent l'énergie des molécules superficielles est supérieure à celle des molécules se trouvant dans la masse. Donc les molécules constituant la surface d'un corps sont dans une phase différente de celles du reste de la substance comme le montre la figure 2.

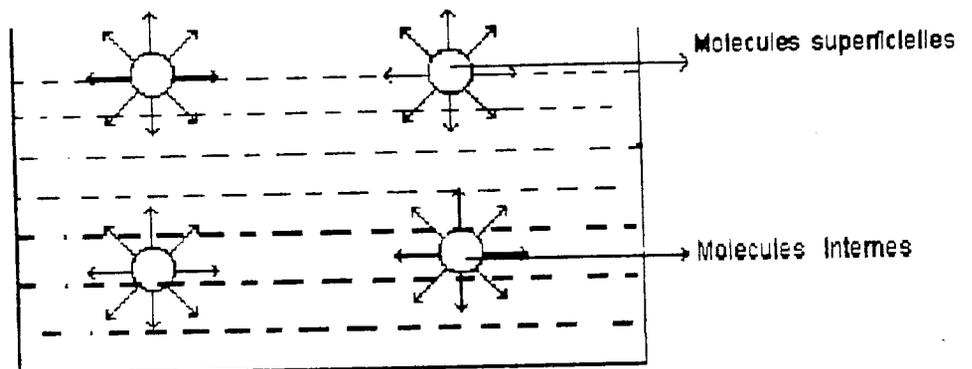


Figure 2

les molécules superficielles ont des composantes non équilibrées. On constate aussi une attraction des molécules de la surface du liquide vers l'intérieur de celui-ci. Ce dernier aura donc à présenter une surface minimale; ce qui correspond à une énergie minimale.

Pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité ΔS , il est nécessaire de fournir une énergie ΔG_s afin de vaincre les forces de cohésion entre les molécules.

la grandeur qui caractérise une surface sera le travail à fournir pour augmenter la surface libre d'une aire unité. Cette grandeur est appelée tension superficielle désignée par σ [erg / cm² ; dyne / cm]

$$\sigma = \left[\frac{\Delta G_s}{\Delta S} \right]_{P,T}$$

b-tensio-activité

En abaissant la tension superficielle, le corps tensio-actif a tendance à s'accumuler à la surface de la solution en provoquant une baisse de l'énergie libre du système. Il en résulte qu'une couche superficielle de la solution a une concentration supérieure à la concentration globale de la solution. Ce phénomène est appelé adsorption. Du point de vue quantitatif, il est régi par l'équation de Gibbs.

$$C_s = - \frac{C}{R T} \frac{d\sigma}{dc} \quad \text{où}$$

C : concentration du soluté à l'intérieur du liquide,

C_s: concentration du soluté dans la couche superficielle,

R : constante des gaz,

t : température.

si $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ on dira qu'on a une adsorption positive.

si $\frac{d\sigma}{dc} > 0$ on dira qu'on a une adsorption négative.

Si les concentrations de soluté dans la couche superficielle et dans le volume de solution sont identiques, on dira qu'on n'a pas d'adsorption. Exemple : sucre - eau.

I.3. IMPRESSION A LA MOUSSE.

L'impression est le moyen le plus simple pour obtenir des motifs multicolores sur une nappe textile. Le dessin est reporté sur la nappe par application locale de la couleur.

Les motifs imprimés se répètent à des intervalles réguliers dans la longueur et la largeur de la pièce. Contrairement à la teinture, où l'on utilise une solution, en impression pour avoir des contours nets de dessin, on ajoute à la solution des produits augmentant la viscosité pour éviter le coulage ou l'étalement de la couleur.

La nécessité de localiser l'effet tinctorial suivant les contours du dessin fait que l'on épaissit la solution à l'aide d'un produit colloïdal naturel, synthétique ou d'émulsion dénommé " épaississant ". L'épaississant, en empêchant la migration par capillarité des particules de colorant au cours du séchage, garantit une bonne netteté.

En impression mousse ou foam printing une grande partie de l'épaississant est remplacée par la mousse qui assure une certaine viscosité.

Le traitement des textiles en milieu aqueux absorbe plus de 60% de la consommation totale de l'énergie dans l'industrie textile [9]. Dans le système mousse jusqu'à 75 % d'eau peuvent être remplacés par l'air. Ce qui permet d'économiser l'énergie qui était uniquement nécessaire pour évaporer cette eau et de diminuer les frais de production jusqu'à 25 - 30 % [10].

L'augmentation des coûts de l'énergie, de l'épuration des effluents, des matières colorantes et des produits auxiliaires ont une influence prépondérante sur la réduction des marges bénéficiaires. L'intérêt pour la réduction du prix de revient relègue au second plan les possibilités d'augmentation de production. Dans cet ordre d'idée, ce sont principalement les techniques d'application en milieu mousse, permettant d'économiser l'énergie due au séchage et la consommation des produits chimiques, qui ont un avenir certain.

En impression le prix de revient peut être abaissé en remplaçant la pâte conventionnelle par la pâte moussée.

Le prix d'énergie, du cadre d'impression et de la pâte sont les facteurs essentiels du prix de revient. C'est pourquoi on essaie d'utiliser certains systèmes tels que l'injection de solution et l'impression électrostatique. Mais aucune de ces méthodes ne peut changer ou éliminer le cadre. D'ailleurs la firme Stork pense qu'il est impossible dans la décennie future de changer le cadre par un autre système [11.]. Par contre le prix de revient de pâte peut être amélioré en utilisant le milieu mousse car dans ce cas en plus de la quantité minimale d'eau mise en oeuvre, la quantité de pâte peut être contrôlée contrairement à la pâte conventionnelle où l'absorption est libre [12].

En impression du fait d'une nécessaire localisation de la couleur, le système épaississant revêt une importance primordiale. Pour des questions de commodité, les

épaississants ordinaires sont de plus en plus remplacés par des épaississants synthétiques. A l'avenir, il se pourrait cependant qu'un composé simple en l'occurrence l'air se substitue à ce type d'épaississant du moins partiellement. Ainsi l'obtention de la viscosité requise par moussage est une technique récemment apparue dont le développement repose sur le savoir faire qui s'acquiert actuellement de façon certaine au niveau des applicateurs.

La technique de l'impression mousse s'applique actuellement surtout à l'impression pigmentaire; étant donné qu'elle représente actuellement 46 % environ de l'impression mondiale des textiles [13].

Aussi cette option s'explique par le fait que le remplacement des épaississants d'émulsion " eau / huile " par des systèmes basés sur l'emploi des épaississants synthétiques s'est avéré problématique eu égard aux impératifs de qualité: brillance et toucher. Si l'on se base sur un épaississant d'émulsion classique, on peut considérer que la mousse se différencie simplement par le remplacement de l'huile par l'air, ce qui s'avère élégant et satisfaisant en terme d'écologie [14]. Cependant par rapport à une émulsion " huile / eau " stabilisée par un émulseur, la mousse " air / eau " est de caractère plus instable, s'effondrant facilement sous l'effet d'une contrainte mécanique. Il est donc nécessaire de stabiliser cette mousse par adjonction d'un épaississant. Ce stabilisateur vient en complément du générateur de mousse de caractère tensio-actif et d'un autre stabilisateur à base de sels d'acides gras.

1.3.1. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA PÂTE MOUSSEE.

A côté des avantages offerts par le système mousse, l'impression mousse présente certains inconvénients à savoir la nécessité de machines auxiliaires pour l'imprimeuse à cadre rotatif et la limitation aux motifs de grande surface. On

travaille la plupart du temps avec un a deux postes d'impression à la mousse dans le cas des dessins multicolores. les autres couleurs, les contours par exemple sont imprimés par des pâtes conventionnelles. C'est à dire qu'on se limite dans l'impression à la mousse, aux motifs de grande surface ou la consommation de la pâte est importante.

Les avantages sont les mêmes:

- économie d'énergie,
- économie des produits chimiques,
- pollution moindre,
- économie de l'eau.

L'économie d'énergie varie d'un colorant à un autre. Pour les colorants pigmentaires, elle est réalisée surtout dans l'évaporation du pétrole [15]. On a déterminé les dépenses d'énergie pour un tissu de coton de 100 g/m^2 à une vitesse d'impression de 40 m / mn pour une surface imprimée de 75% .

Tableau 1: Dépenses d'énergie en Kcal/h lors du séchage après impression avec colorants pigmentaires.

Répartition de l'énergie	Impression ordinaire	Impression mousse
chauffage du tissu	6480	6480
évaporation de l'eau	5490	32940
évaporation pétrole	316628	-
chauffage de l'air et évaporation de vapeur	2250	16200
TOTAL	330848	45620

1.3.2..IMPRESSION SUR DIFFERENTES MACHINES.

L'impression par pâte moussée se réalise comme en impression à pâte ordinaire sur les imprimeuses aux rouleaux gravés, aux cadres plats et aux cadres rotatifs.

1.3.2.1. IMPRESSION AUX ROULEAUX GRAVES.

Cette machine ne demande pas un équipement complémentaire. Mais on constate que le rapport d'expansion croit au cours de l'impression, ce qui influe sur l'intensité de coloration. Cette variation est causée par l'action des brosses tournantes qui déposent la pâte sur les rouleaux gravés. Ce problème peut être résolu en moussant la pâte au maximum. Malgré cet inconvénient des économies d'énergie et de pâte sont réalisées [16].

Tableau 2: Résultats d'impression des tissus de coton avec les colorants pigmentaires sur imprimeuse aux rouleaux gravés

Indices	Impression ordinaire	Impression mousse 1:6 *
longueur du tissu imprimé en m	130	400
dépenses en pâte en Kg	5,5	8,4
vitesse d'impression en m/min	50	60-70
propriétés d'impression	bonnes	bonnes

*: 1:6 rapport d'expansion

1.3.2.2. IMPRESSION AUX CADRES PLATS

L'utilisation de la pâte moussée résoud le problème de la montée du tissu avec le cadre d'impression. L'utilisation d'une pâte moussée de rapport d'expansion 1:2 peut abaisser la température de séchage de 140 à 90°C [17].

1.3.2.3. IMPRESSION AUX CADRES ROTATIFS.

Aujourd'hui 50% environ de la production mondiale des tissus imprimés est réalisée par l'impression sur rotative. Ce qui est nouveau dans ce système d'application de pâte est le système automatique d'obtention, de transport et d'application de mousse sur le tissu. Le générateur de mousse à commande électronique à système fermé permet une commande précise des processus, c'est à dire que l'on applique toujours la même quantité souhaitée de mousse. Ce système d'application a été conçu de telle sorte que les dispositifs d'impression à mousse puissent être montés sur les imprimeuses conventionnelles. Cet applicateur de mousse se compose d'un générateur de mousse, d'une unité de commande et du système d'application de mousse [18].

Tableau 3: Résultats d'impression des tissus polyester - coton
aux cadres plats

Indices	impression ordinaire	impression moussée 1:2
longueur de tissu imprimé en m	1550	1350
dépenses en pâte en Kg	40	17,5
propriétés d'impression	bonnes	bonnes
température de sechage en °c	140	90

En conclusion, le système mousse peut être appliqué sur les imprimeuses actuelles sans aucun investissement à l'exception des imprimeuses à cadres rotatifs qui nécessitent l'achat d'un nouveau système d'application de pâte sur le tissu.

1.4. COLORANTS REACTIFS.

Les colorants réactifs sont surtout appliqués pour la teinture et l'impression des tissus cellulosiques. Ces colorants réagissent chimiquement avec les groupes hydroxyles de la cellulose en formant une liaison covalente: ce qui améliore les solidités au lavage, aux frottements et aux solvants.

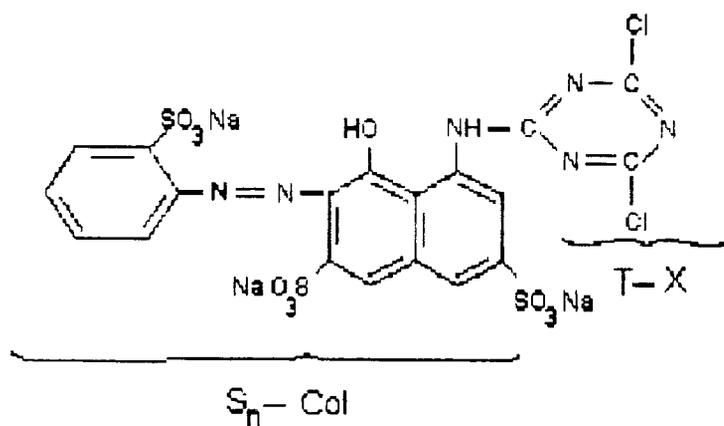
1.4.1. REACTION COLORANT-FIBRE.

La réaction entre le colorant et la fibre s'accompagne d'une réaction secondaire qui a généralement un impact déterminant sur les solidités: inactivation du colorant par hydrolyse, c'est à dire que le colorant réagit avec les hydroxyles de l'eau au lieu de réagir avec les groupes hydroxyles de la fibre. La molécule du colorant se trouve ainsi inactivée et ne reste liée à la fibre que par de faibles liaisons physico-chimiques, ce qui se traduit par de mauvaises solidités au lavage.

La formule générale d'un colorant réactif est exprimée par le schéma suivant :



Où S : groupe solubilisant,
Col : partie chromophore,
TX : centre actif,
T : porteur du groupe actif.
X : atome ou groupe actif.



la partie chromophore avec les groupes solubilisants ($-SO_3Na$, $-COONa$, et $-OSO_3Na$) déterminent non seulement la couleur et la solubilité, mais aussi l'affinité pour la fibre, la capacité de diffusion au sein des fibres, la solidité des teintes à la lumière, à l'action des oxydants et des réducteurs.

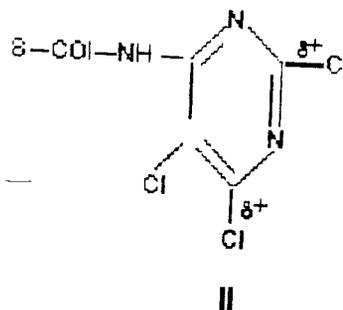
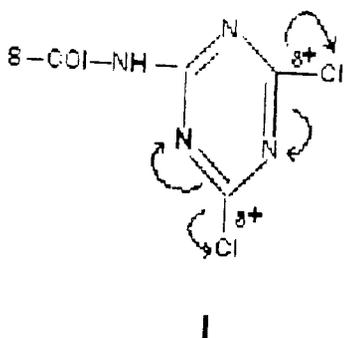
Dans les molécules de la majorité des colorants réactifs existe un pont ($-NH-$, $-NCH_2-$, $-NHCO-$, $-SO_2NH-$) liant la partie chromophore au groupe actif.

Deux réactions aboutissent à une liaison covalente colorant-cellulose qui répond aux exigences de la pratique en fait du taux de fixation, de vitesse de teinture et de stabilité de liaison :

- substitution nucléophile
- addition nucléophile

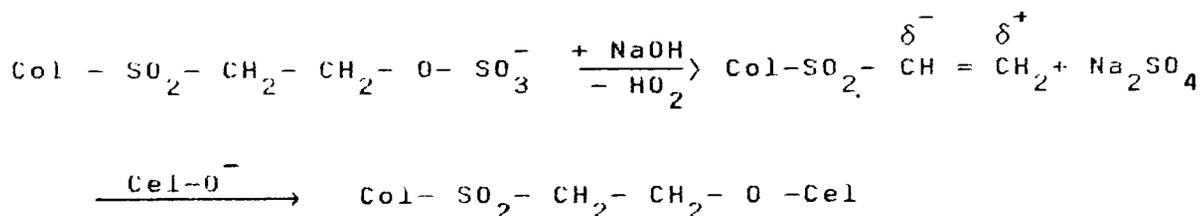
Les colorants du premier groupe renferment des groupements facilement détachables au cours de la réaction avec la fibre. Les colorants de ce type, présentant un plus

grand intérêt pratique sont des dérivés de di et mono chlorotriazine (I) et trichloropyrimidine (II).



La capacité réactionnelle de ces colorants est conditionnée par le fait que, dans les cycles hétérogènes entrant dans la composition du colorant, on observe le déplacement de la densité électronique de l'atome de carbone vers les atomes d'azote et de chlore. Ainsi les atomes de carbone acquièrent une charge positive (δ^+) et l'atome de chlore devient mobile.

Les colorants du deuxième groupe contiennent souvent des centres actifs dans la forme passive. Leur transformation dans la forme active s'effectue dans des conditions bien déterminées de pH et de température où un proton et le groupe ionisé $-O^-$ de la cellulose viennent se greffer sur le groupe actif du colorant selon la réaction suivante:



Les colorants les plus connus de ce groupe et qui présentent un intérêt pratique sont les vinylsulfoniques.

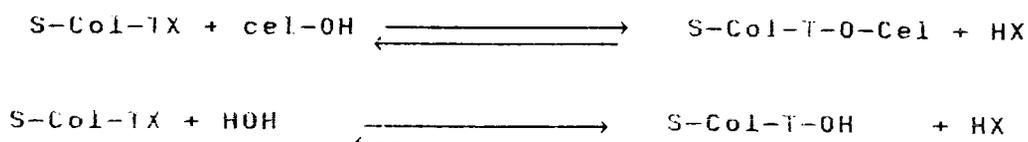
Les autres types de colorants réactifs sont représentés dans le tableau 4 par leurs groupes actifs.

Tableau 4: Groupes de colorants reactifs

structure du groupe actif (T-X)	nom commercial	firmes (pays)
dichlorotriazine	réactif X ostazin G	Ex URSS Ex.Tchécoslovaquie I C I Angleterre
monochlorotriazine	réactif ostazin H procion H	Ex. URSS Ex. Tchécoslovaquie I.C.I Angleterre
pyrimidine halogene	drimarène réacton	Sandoz Suisse Geigy Suisse
dichloroquinoxaline	Levatix	Bayer Allemagne
derive d'éthyle sulfonique $-SO_2CH_2-CH_2-O-SO_3Na$	réactif T Ostazin rémazol rémalan	Ex. URSS Ex.Tchécoslovaquie Hoechst Allemagne USA
derive d'acrylamide $-NH-CO-CH=CH_2$	primazine	BASF Allemagne

La vitesse de la réaction du colorant réactif avec la fibre dépend de la capacité réactionnelle du colorant: (M-Procion) Remazol) Cibacron) H-Procion) drimaren), de la propriété de diffusion, de la structure physique de la matière textile, de la capacité nucléophile de ses groupes fonctionnels, du pH du milieu et de la température.

Au cours des réactions du colorant avec la fibre et l'eau il y a dégagement d'acide :

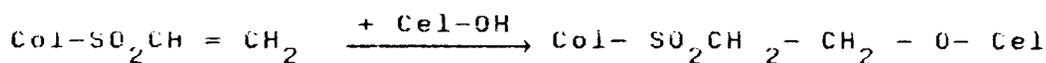


Ces réactions sont réversibles. Pour déplacer l'équilibre vers le sens de fixation de colorant, il faut neutraliser l'acide dégagé. Le processus de fixation est accéléré par l'introduction d'un agent alcalin. Ce dernier favorise aussi la dissociation des groupes hydroxyles de la cellulose.



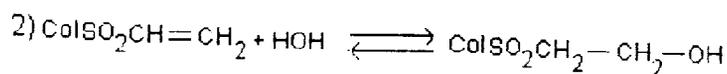
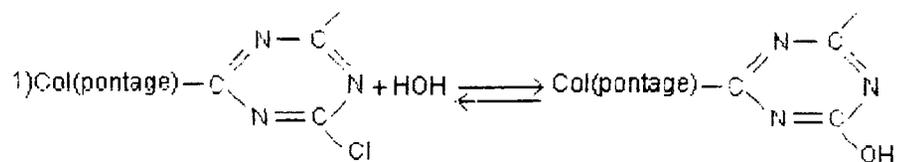
Cet état favorise la réaction du colorant avec la fibre.

Pour les colorants vinylsulfoniques, il n'y a pas de dégagement d'acide. L'addition de l'alcali est nécessaire pour la transformation du colorant de l'état passif à l'état actif.



1.4.2 INACTIVATION DU COLORANT PAR HYDROLYSE

Le colorant réagit avec l'eau au lieu de réagir avec les groupes hydroxyles de la fibre. C'est une réaction secondaire Elle peut être une substitution ou une addition nucléophile.



Les réactions secondaires sont indésirables puisqu'elles occasionnent des pertes de colorant et nécessitent un lavage intensif pour éliminer le colorant non fixé lié à la fibre par les forces d'adsorption.

Les réactions colorant-fibre et colorant-eau ont lieu simultanément mais à des vitesses différentes. La nucléophilie des groupes hydroxyles de l'eau est plus faible que celle des groupes de la cellulose puisque ces derniers appartiennent aux chaînons élémentaires du polysaccharide dont le caractère acide est plus grand.

D'après Summer [19], à pH croissant, la cellulose compte de plus en plus de groupes hydroxyles à charge négative.

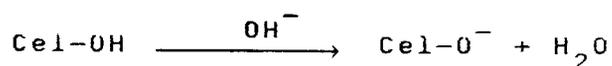


Tableau 5: Ionisation de la cellulose

Ph	OH ⁻ dans le bain de teinture	Cel-O ⁻ dans la fibre	Rapport $\frac{\text{Cel-O}^-}{\text{OH}^-}$
7	10 ⁻⁷	3 .10 ⁻⁶	30
8	10 ⁻⁶	3 .10 ⁻⁵	30
9	10 ⁻⁵	3 .10 ⁻⁴	30
10	10 ⁻⁴	3 .10 ⁻³	30
11	10 ⁻³	2,8 .10 ⁻²	28
12	10 ⁻²	2,2 .10 ⁻¹	22
13	10 ⁻¹	1,1	11

La dissociation du groupe hydroxyle de la cellulose dans un large intervalle de pH est d'environ 30 fois plus grande que la dissociation de l'eau :

$$\frac{\text{Cel-O}^-}{\text{OH}^-} \cong 30$$

La vitesse de réaction d'hydrolyse est représentée par l'équation suivante:

$$V_h = K_h \cdot [\text{Col}] \cdot [\text{OH}^-]$$

Cette vitesse est proportionnelle à la concentration du colorant en forme active, au pH, aux propriétés tinctoriales du colorant et à la température.

L'influence de tous ces paramètres a été étudiée [20-22] et la substitution nucléophile peut avoir lieu selon les mécanismes SN1 et SN2 :



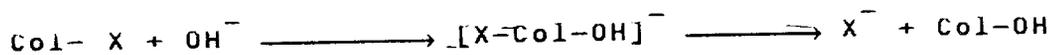
a) : étape lente qui détermine la vitesse du processus

b) : étape rapide

c) : étape rapide

$$K_1 = \frac{2,303}{t} \text{ Log } \frac{[\text{Col-X}]}{[\text{Col-X}] - [\text{Col-OH}]}$$

Dans le cas de la substitution bimoléculaire SN2:



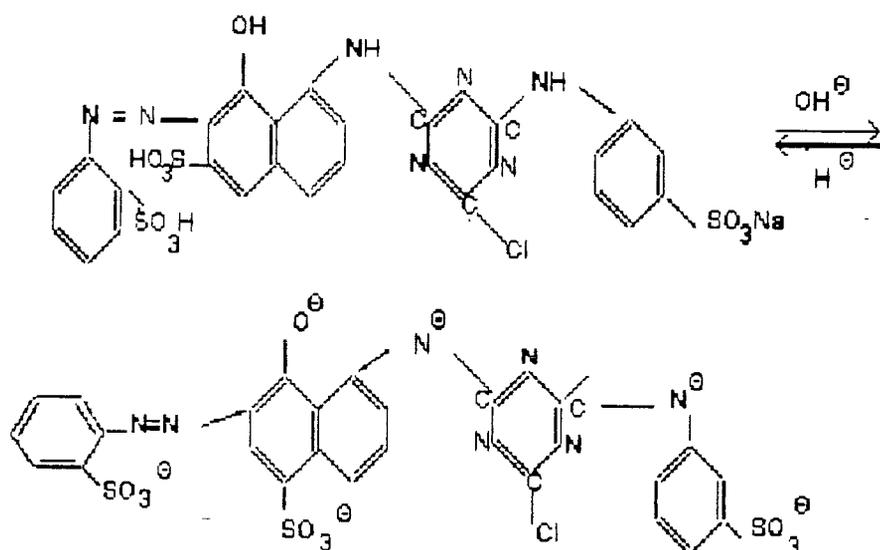
$$K_{11} = \frac{2,303}{t} \frac{1}{[\text{Col-X}] - [\text{OH}^-]} \text{ Log } \frac{[\text{OH}^-] \cdot \{[\text{Col-X}] \cdot [\text{Col-OH}]\}}{[\text{Col-X}] \cdot \{[\text{OH}^-] - [\text{Col-OH}]\}}$$

Dans le cas du mécanisme SN1, la vitesse et la constante d'hydrolyse sont déterminées par la réaction à étape lente. Cette vitesse d'hydrolyse est indépendante de la concentration en ions OH⁻.

Dans le mécanisme SN2, la concentration en ions OH⁻ détermine la vitesse d'hydrolyse.

L'analyse des résultats de la littérature montre que presque tous les colorants ayant une importance pratique s'hydrolysent d'après SN2 [23 - 26]; puisqu'en fonction du pH, le colorant réactif peut se trouver sous deux formes:

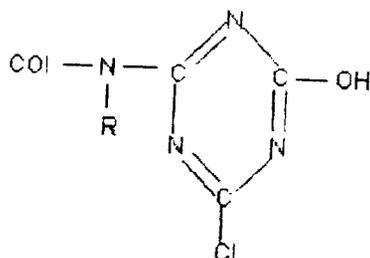
- forme neutre,
- forme ionisée.



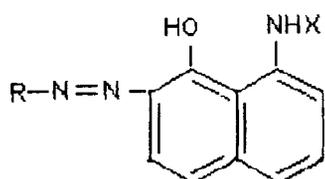
D'après la série de travaux [23,25 - 28], il a été établi que pour certains colorants s'hydrolysant d'après SN1 et SN2, la vitesse de la réaction d'hydrolyse croît avec le pH jusqu'à une certaine valeur, puis elle diminue. Pour les colorants ayant un atome d'halogène dans la chaîne aliphatique, ce phénomène d'hydrolyse s'explique par le mécanisme mixte SN1 et SN2 . Tandis que pour les colorants dont l'atome réactif d'halogène est dans un hétérocycle, l'hydrolyse a lieu suivant le mécanisme SN2. L'absence de proportionnalité entre la vitesse de réaction et le pH du milieu nécessite d'autres explications.

Plus tard une autre hypothèse [24] a été émise expliquant cet effet par ionisation du groupe déterminé dans la partie chromophore [27-28]. L'ionisation maximale de ce groupe se réalise à un pH défini. la déprotonisation et l'ionisation de ces groupes augmentent la densité électronique sur l'atome de carbone porteur de ces groupes. Ce qui diminue la réactivité du colorant. Ce phénomène est prouvé par la substitution de l'atome d'hydrogène dans un pontage d'aminogroupe par un

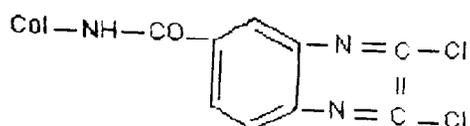
groupe méthyle. Celui-ci évite l'ionisation et l'effet disparaît.



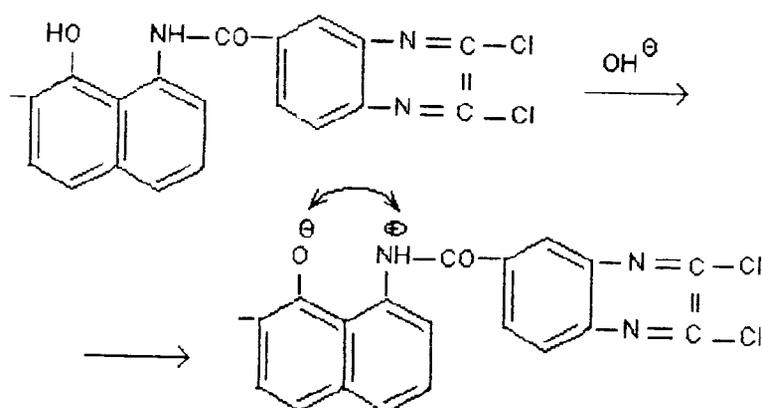
En effet la synthèse d'un colorant sans pontage d'aminogroupe avec formation de liaisons hydrogène intramoléculaires entre les groupes amino et hydroxyle, exclue le phénomène d'ionisation.



Si l'hypothèse d'ionisation est exacte, on peut dire que l'éloignement du centre actif de la partie chromophore et le remplacement du centre actif devraient diminuer la capacité réactionnelle du colorant. Les travaux de Hildebrand et Beckmann [27] sur le colorant réactif Levafix E dichloroquinoxaline confirment cette hypothèse.



Les colorants Levafix E dont le centre actif est éloigné de la partie chromophore, possèdent presque la même réactivité. Ce qui permet de les utiliser en mélange. La majorité des colorants Levafix E présentent une dépendance linéaire de la constante d'hydrolyse et de la concentration en ions OH^- dans l'intervalle de pH 7 - 12. A un certain pH, la vitesse d'hydrolyse d'une partie de ces colorants diminue (en milieu alcalin, le phénomène est attribué à la formation des liaisons hydrogène entre les groupes $-\text{OH}$ et $-\text{NH}$).



Aspland et Johnson [25,26], ont montré qu'en milieu faiblement alcalin où l'ionisation du colorant réactif est petite, la vitesse d'hydrolyse est déterminée, en général, par la concentration du colorant en forme moléculaire. Par contre, en milieu fortement alcalin, elle est déterminée par la concentration du colorant ionisé. Les colorants ayant le même groupe actif triazinique ont différentes vitesses d'hydrolyse en fonction de la partie chromophore. Cette différence n'est pas grande, ce qui n'exclue pas leur utilisation en mélange.

Pour les colorants dichlorotriazines, la vitesse d'hydrolyse est tellement grande qu'on ne peut les utiliser en teinture et en impression que dans les procédés en deux phases qui ont lieu à pH neutre. Les autres types peuvent être utilisés en une phase sans risque de grande hydrolyse à température ambiante.

L'intérêt principal que nous retenons de cette étude est la tendance vers l'économie de l'énergie tout en tenant compte de l'équilibre de l'environnement. Pour cette dernière tendance, on cite, à titre d'exemple, l'interdiction par certains pays de l'utilisation du procédé pigmentaire par pâte à base d'épaississant d'émulsion (white spirit).

C'est pourquoi plus d'une décennie, les investigations sont axées particulièrement vers la mise en oeuvre d'autres techniques d'impression des textiles surfaciques. De ces recherches, on retient que:

-Les épaississants synthétiques qui s'avèrent très intéressants, du point de vue écologique, sont problématiques, eu égard aux impératifs de qualité, particulièrement en ce qui concerne le toucher et la brillance.

-Le système mousse est plus avantageux; c'est un processus plus économique et moins néfaste pour l'environnement.

Nous nous sommes donc intéressés à l'étude d'une pâte moussée, par les colorants réactifs qui présentent certains problèmes dans l'impression ordinaire:

1-Hydrolyse du colorant.

2-Utilisation de 3 à 4 % d'épaississant (il est coûteux, diminue le rendement tinctorial et s'élimine difficilement lors du lavage).

3-Le colorant réactif étant anionique, les tensio-actifs doivent être alors anioniques ou non ioniques.

La stabilité de la pâte moussée est importante. Notre étude sera orientée dans ce sens.

CHAPITRE II.

MATERIELS ET METHODES:

CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES.

II.1. PRODUITS CHIMIQUES

II.1.1 SUBSTANCES TENSIO-ACTIVES.

- SANDOZIN NIT liquide de la firme Sandoz.

C'est une substance tensio-active non ionique qui s'emploie dans l'ensemble des procédés technologiques d'ennoblissement.

C'est un polyglycol éther d'alkylephénol.

Ce produit se dilue bien dans l'eau en toute proportion et il est stable au magasinage. Il congèle à -5° C, mais retrouve toute son efficacité une fois décongelé. la solution de ce produit est stable en présence des acides, des alcalis et des sels utilisés en industrie textile. Il a un aspect de pâte fluide blanche.

- COTTOCLARIN KD/OK de la firme Henkel.

C'est une substance tensio-active à anion actif. la solution de ce produit est neutre . Le produit est stable aux agents de dureté de l'eau et aux alcalis. La solution de ce produit se conserve longtemps. Il a un aspect de pâte fluide blanche.

II.1.2. UREE.

Carbamide de formule $CO(NH_2)_2$ de masse moléculaire 60,05. C'est un produit hygroscopique.

Le solvant du colorant est principalement l'eau. Cependant, pour éviter les risques de coulures du dessin, cette eau ne doit être présente qu'en petite quantité. De plus, la majeure partie de cette eau sert à gonfler l'épaississant. Il en résulte que l'eau de solubilisation du colorant est en défaut et qu'il est nécessaire d'ajouter à la pâte

d'impression des produits spécifiques servant à solubiliser les particules de colorants.

De manière générale, on utilise des agents de solubilisation qui jouent le rôle de tiers solvant dans la composition imprimante. Ces produits sont des substances hydrotropes, c'est à dire des composés hydrosolubles qui, par leur présence, augmentent la solubilité des particules solubles et la dispersion des particules insolubles. Dans le cas des colorants réactifs, on utilise l'urée.

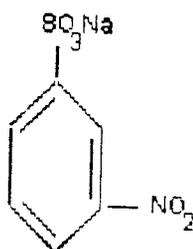
Outre une solubilisation plus facile, ces produits confèrent au colorant une plus grande surface spécifique, ce qui permet une fixation plus rapide du colorant en milieu vapeur.

II.1.3. BICARBONATE DE SODIUM

Ce produit se présente sous forme d'une poudre blanche de masse moléculaire 84 g, de pureté 99.8% et de formule NaHCO_3 . Il est utilisé comme agent de fixation des colorants réactifs avec les fibres cellulosiques. Sous l'action de la chaleur, il libère le carbonate de sodium apportant l'alcalinité suffisante pour déclencher la réaction et neutraliser l'acide formé lors de la réaction avec la cellulose. Grâce au pH ne dépassant pas 10,5 à froid, il assure un bon rendement coloristique à cause de l'hydrolyse minimale du colorant lors de la préparation et du stockage de la pâte.

II.1.4. LUDIGOL

C'est un sel de sodium de m - nitrobenzene sulfonique de masse moléculaire 225,20 et de formule:



Ce produit se présente sous forme de poudre de couleur blanc-vertâtre. C'est un oxydant faible qui protège le colorant de la réduction par la vapeur.

II.1.5. STABILISANTS:

-SAVON

Le savon de ménage à utiliser comme stabilisant des pâtes d'impression moussées est constitué essentiellement du coprah, du suif et de la soude caustique.

Le coprah est une huile végétale composée essentiellement des acides laurique $C_{11}H_{23}-COOH$ et myristique $C_{13}H_{27}-COOH$.

Le suif est une graisse animale composée essentiellement des acides stéarique $C_{17}H_{35}-COOH$, oléique $C_{17}H_{33}-COOH$ et palmitique $C_{15}H_{31}-COOH$.

D'après les normes de fabrication du savon de ménage, il est toléré un excès de soude caustique de 0,1 à 0,2 %

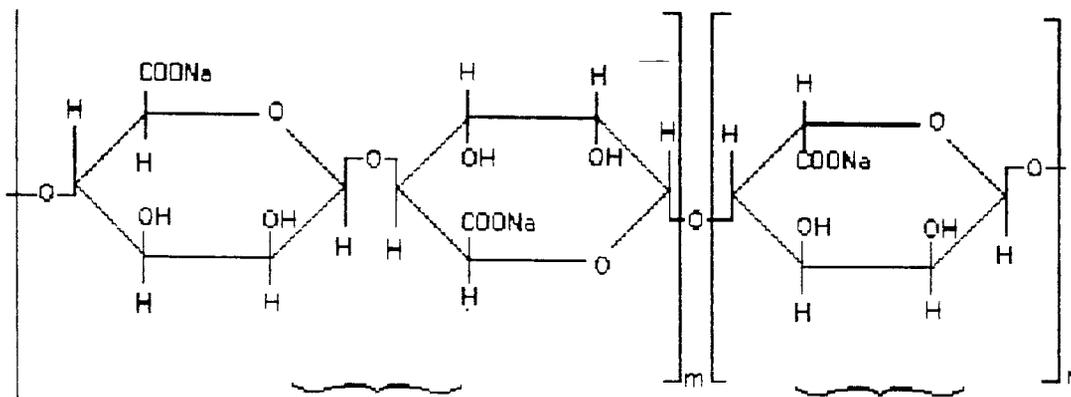
-GLYCÉRINE

C'est un liquide visqueux incolore de formule:



II.1.6. EPAISSISSANTS:

_EPAISSISSANTS D'ALGINATES DE SODIUM



Acide β -D Mannuronique

Acide α -L Guluronique

Ce sont des sels de sodium de l'acide alginique, produits extraits d'algues brunes (*laminaria digitata*) poussant par 30-60 metres de fond dans l'atlantique Nord.

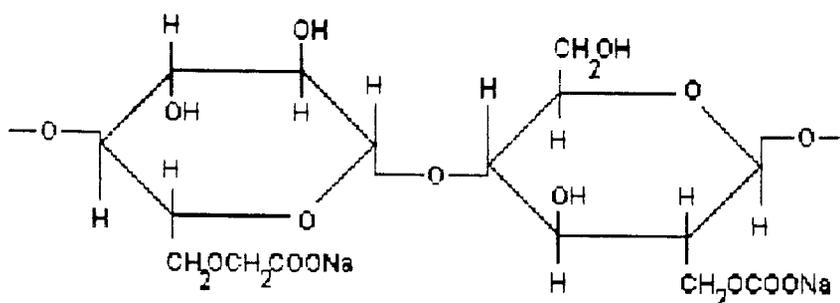
Le degré de polymerisation est d'environ 1000.

Parmi les structures proposées pour la molécule de l'acide alginique, la forme copolymère d'acide α -D mannuronique et d'acide α -L guluronique à structure pyranique reliée par des liaisons glucosidiques semble être la plus probable. L'alginate de sodium possède un bon pouvoir épaississant. Il n'est pas stable en présence des métaux lourds.

La préparation des pâtes d'impression se fait facilement par dissolution à l'eau froide.

Les épaississants d'alginate sont stables à pH compris entre 3,5 et 10. En milieu acide, l'acide alginique précipite alors qu'en milieu alcalin, on assiste à une coagulation.

ÉPAISSISSANT DE SODIUM CARBOXYMETHYLECELLULOSE.

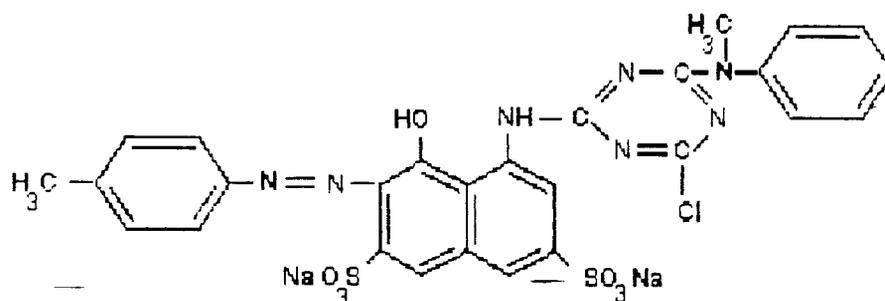


On l'obtient en faisant réagir la cellulose alcaline avec l'acide monochloracétique. C'est le plus utilisé des éthers de cellulose et l'on emploie sous forme de sel de sodium. De

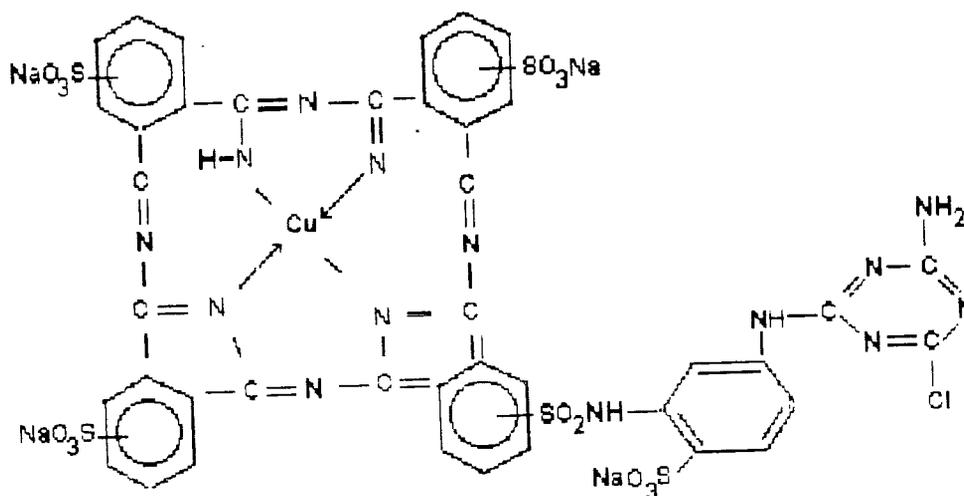
caractere anionique, elle précipite avec les ions métalliques, les colorants basiques et les tensio-actifs cationiques. En milieu acide (pH<3), elle précipite également alors qu'elle est compatible avec les sels alcalins. Elle s'élimine facilement lors du lavage.

II.1.8. COLORANTS:

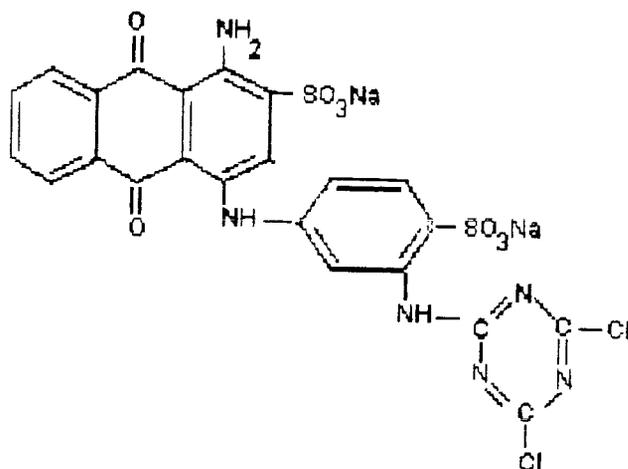
-COLORANT REACTIF PROCION ROUGE 4 HBP DE I.C.I



-COLRANT REACTIF PROCION BLEU SP26 DE I.C.I



COLORANT REACTIF PROCION BLEU P DE I.C.I.



II.1.9. ETHANOL.

de formule C_2H_5OH , de poids moléculaire 46.07 et de température d'ébullition 78°C.

II.1.10. HYDROXYDE D'AMMONIUM.

de formule NH_4OH et de poids moléculaire 35.04

II.1.11. PATE D'IMPRESSION

Pâte d'impression du complexe textile de Draa Ben Khedda de composition en % :

- colorant réactif	3
- urée	4
- ludigol	1
- bicarbonate de sodium	1,5
- alginate de sodium	4

II.2. CARACTERISTIQUES DU SUBSTRAT UTILISE.

Tissu : Popeline

composition : coton 100 %

Laize en m : 1,40

Numéro métrique en trame : 50

Numéro métrique en chaîne : 50

Densité en chaîne : 32

Densité en trame : 24

Poids en g / m^2 : 129,19

armure : toile

II.3. APPAREILS ET DISPOSITIFS.

II.3.1. AGITATEUR DE TYPE HAMILTON BEACH SCOVILLE.

Il possède trois vitesses 13000, 16000 et 18000 min^{-1} . Pour travailler à des vitesses inférieures, on a eu recours à un variateur de vitesse. Ensuite les nouvelles vitesses sont déterminées à l'aide d'un stroboscope.

II.3.2. VISCOSIMETRE HAAKE VT. 181. POLAM- L 211.

C'est un viscosimètre à cylindres coaxiaux dont le cylindre intérieur est mis en rotation.

II.3.3. PHOTOCOLORIMETRE FEK -56-M-T

Il est destiné à la mesure des densités optiques des solutions liquides. Pour déterminer les concentrations des solutions, l'appareil est préalablement étalonné par une série de solutions de concentrations connues.

II.3.4. LINITEST HERAEUS HANAU.

Il comprend un bain d'eau contenant un arbre tournant qui porte des récipients en acier inoxydable. L'ensemble arbre et récipient est animé d'un mouvement de rotation. La température du bain est contrôlée par thermostat pour maintenir la solution d'essai à la température prescrite $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

II.3.5. CROCK-METRE.

Il sert à déterminer les solidités aux frottements.

II.3.6. CADRE D'IMPRESSION MANUELLE.

II.4. DETERMINATION DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX.

Pour déterminer ces différents paramètres, on procède au moussage des solutions tensio-actives anionique Cottoclarin KD / OK et non ionique Sandozine NIT liquide à différentes concentrations (0,2 à 2,5 g / l) pour différents temps d'agitation (2 à 7 min) avec des vitesses d'agitation de 2275, 3950 et 4670 min^{-1} .

Le volume des solutions de départ est de 200 ml.

Après le moussage, on mesure les volumes de mousses et les rapports d'expansion.

Suivant la quantité d'air dispersé dans un volume donné de liquide à expanser, le degré ou rapport d'expansion, c'est à dire le poids du litre de mousse, est plus ou moins élevé. Lorsqu'un kilogramme de bain est expansé à 10 litres de mousse, on parle d'un degré ou rapport d'expansion de 1 : 10, ce qui revient à dire que la mousse pèse 100 g le litre.

II.5 INFLUENCE DE L'UREE. DU BICARBONATE DE SODIUM. DU LUDIGOL. DES STABILISANTS ET DES EPAISSISSANTS SUR LA FORMATION ET LA STABILITE DE LA MOUSSE.

Le volume des solutions à mousser est de 200 ml.

En plus du produit à étudier, toutes les solutions à mousser renferment: cottoclarin à 0,1 % .

la vitesse d'agitation est de 3975 min^{-1} .

la durée d'agitation est de trois minutes.

Par variation de concentrations des produits ci-dessus, après agitation, on mesure le volume de moussage et on détermine la stabilité de la mousse en fonction du temps d'écoulement de la phase liquide de la mousse. Ensuite, on détermine les valeurs optimales de la pâte moussée.

II.6. DÉTERMINATION DE L'HYDROLYSE DE COLORANT, DES VISCOSITÉS DES PÂTES MOUSSÉES ET DES SOLIDITÉS DES IMPRESSIONS.

II.6.1. HYDROLYSE DE COLORANT

La pâte moussée optimisée et la pâte ordinaire utilisée au complexe textile de Drâa Ben Khedda sont stockées de 24 à 72 heures.

Par chromatographie sur papier (Whatmann), on sépare les parties hydrolysées et non hydrolysées du colorant réactif. Puis, par colorimétrie, on détermine les concentrations des colorants hydrolysés et non hydrolysés aussi bien dans les pâtes que dans les premières eaux de lavage.

METHODE DE SEPARATION DU COLORANT HYDROLYSE ET NON HYDROLYSE

-on trace au crayon une ligne à partir de deux à trois centimètres du bas du papier chromatographique,

-à l'aide d'une pipette micromillimétrique, on dépose quelques gouttes séparées de colorant sur la ligne tracée.

- on laisse sécher à l'air,

-on place le papier dans un bocal en verre qui contient l'éluant composé:

- 40 % d'éthanol,
- 40 % d'hydroxyde d'ammonium,
- 20 % d'eau.

-on ferme hermétiquement,

-après séparation du colorant hydrolysé et non hydrolysé, on récupère le papier chromatographique avec le colorant séparé,

-on coupe le papier en fonction de la séparation,

-on enlève le colorant du papier par lavage,

-on récupère cette solution colorée de lavage,

-on détermine les concentrations par photocolorimétrie.

II.6.2. VISCOSITÉS DES PÂTES MOUSSÉES.

Les pâtes sont à base d'alginate de sodium et de carboxy-méthylecellulose.

À l'aide du viscosimètre à cylindres coaxiaux introduits dans les béciers de pâte et dont le cylindre intérieur est mis en rotation et aux vitesses de cisaillements 424 et 106 S^{-1} , on détermine les valeurs S_1 et S_2 qui nous permettent de déterminer les contraintes de cisaillement τ_1 et τ_2 selon les équations présentées dans la notice explicative du viscosimètre.

$$\tau = A.S \quad [\text{Pa}]$$

$$D = \frac{B}{U} \quad [S^{-1}]$$

$$\eta = F.U.S \quad [\text{mPa.S}]$$

S : valeur expérimentale indiquée par le viscosimètre.

A, B, F et U constantes du viscosimètre

$$A = 0,420 \quad [\text{Pa} / \text{Skt}]$$

$$B = 424 \quad [S^{-1}]$$

$$F = 0,99 \quad [\text{mPa} .S / \text{Skt}]$$

$$U = 1 \quad \text{et} \quad 4$$

II.6.3. SOLIDITÉS DES IMPRESSIONS.

On détermine et on compare les solidités des impressions obtenues sur les échantillons imprimés selon les deux pâtes (moussée et ordinaire).

Il est à rappeler que les échantillons imprimés ont été préalablement flambés, désencollés, débouillis, blanchis et mercerisés au complexe textile de Drâa Ben Khedda.

Plusieurs procédés peuvent être utilisés pour fixer les impressions en colorant réactif:

- vaporisage de 8 à 10 min à 102 - 103 ° C;
- fixation en vapeur surchauffée, 45 à 60 secondes à 140 ° C;
- thermofixation, 5 min à 150 ° C (incorporation d'une grande quantité d'urée dans la pâte);
- vaporisage deux phases : impression sans alcali, séchage, foulardage dans une solution de soude caustique, fixation par vaporisage court en 30 secondes à 120 - 130 ° C en vaporeur tunnel;
- choc alcalin : impression sans alcali, passage de 20 secondes dans un bain à 90 -100 °C qui renferme de la soude caustique, du bicarbonate et du chlorure de sodium.

Le procédé choisi est le procédé utilisé au complexe textile de Draa Ben Khedda. Il consiste en :

- impression,
- séchage,
- vaporisage pendant 10 min,
- rinçage à l'eau froide,
- savonnage à l'eau chaude,
- rinçage à l'eau chaude,
- rinçage à l'eau froide,
- séchage.

Pour évaluer les qualités d'impression, on procède à la détermination des solidités de teintures.

Certains problèmes communs à la teinture et à l'impression, font l'objet de méthodes normalisées permettant de mesurer l'altération des coloris après tel ou tel traitement dans des conditions reproductibles.

ainsi, comme critères de qualité, on peut citer les solidités d'usage suivantes:

- solidité à la lumière,
- solidité aux intempéries,
- solidité au lavage,
- solidité au nettoyage à sec,
- solidité aux frottements, etc...

Cependant en impression, le colorant est surtout fixé en surface de la matière textile et l'épaississant n'est pas entièrement éliminé, les solidités au lavage et aux frottements peuvent s'en ressentir. Ainsi en général, un colorant a une solidité plus faible à l'état imprimé d'un demi à un point par rapport à sa solidité à l'état teint.

Par ailleurs, il existe des problèmes de solidité spécifiques à l'impression : dans un grand nombre de dessins imprimés, subsiste une partie non couverte par les colorants qui constitue le fond blanc. Le premier souci de l'imprimeur consiste à ne pas tacher ce fond par dégorgeement lors du rinçage, du développement, du stockage, etc...

ainsi, la solidité de l'impression au cours de la fabrication a une importance primordiale et peut être vérifiée

par des essais appropriés: solidités au lavage, au dégorgeement, et aux frottements.

Les solidités au lavage et au degorgement ont été évaluées selon la norme ISO (annexe 1) au moyen du linitest.

Les solidités aux frottements à sec et humide sont déterminés à l'aide du crock- mètre.

L'évaluation de ces solidités s'effectue à l'aide de l'échelle de gris.

CHAPITRE III

DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX.

CHAPITRE III DETERMINATION DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX

III.1 CHOIX DU TYPE DU TENSIO-ACTIF

Les résultats des tableaux (annexe 2 tableaux A1 à A6) et figures (3 à 8) montrent que le tensio-actif ionique Cottoclarin KD/OK mousse plus que le tensio-actif non ionique Sandozin NII. Ceci peut être expliqué par la faible solubilité dans l'eau de ce dernier par rapport au premier qui présente aussi des charges négatives qui s'opposent à la destruction des couches lamellaires.

A cause de son moussage important, nous travaillerons avec le Cottoclarin KD/ OK.

III.2 CONCENTRATION DU TENSIO-ACTIF: COTTOCLARIN KD/OK.

L'augmentation de la concentration des tensio actifs de 0,2 à 2,5 g/l entraîne une amélioration importante du volume d'expansion. Ceci est valable pour les différentes vitesses et temps d'agitation. Nous remarquons qu'au delà de 1 g/l, le volume d'expansion n'est pas significatif figures (3 à 5). Ce phénomène s'explique par le fait que dans l'intervalle de concentration de 0,2 à 1 g / l. la distance entre les molécules des tensio-actifs est grande et la solidité de la pellicule du liquide interlamellaire est petite ce qui favorise une plus grande expansion de la solution. Au delà de 1g/l la distance entre les molécules des tensio-actifs diminue et la solidité de la couche lamellaire augmente. Ces dernières conditions favorisent la formation des micelles par le regroupement de quelques molécules des tensio actifs. Ces conditions ne favorisent pas des expansions plus grandes.

Pour ces raisons, nous avons opté pour une concentration de travail de 1g/l.

III.3 VITESSE D'AGITATION

Les résultats des figures (3 à 8) montrent que l'augmentation de la vitesse d'agitation favorise le moussage. Mais à $V3 = 4675 \text{ min}^{-1}$, il commence à diminuer. C'est pourquoi nous proposons de travailler à la vitesse $V2 = 3975 \text{ min}^{-1}$.

D'après certaines travaux [29], la vitesse réduite d'agitation offre la possibilité d'obtenir des mousses à petit rapport, une plus grande vitesse d'agitation contribue à la destruction de la mousse.

III.4 DUREE D'AGITATION

La durée d'agitation influe sur le volume de mousse; de 2 à 7 min, il augmente mais dans des proportions différentes. figures (3 à 8) et tableaux (voir A annexe 2 de A₁ à A₆).

- de 2 à 3 min, le volume augmente de 630 ml à 730 ml
- de 3 à 7 min, le volume augmente de 730 ml à 750 ml

L'augmentation du temps d'agitation de plus de deux fois (3 à 7 min) donne une augmentation de 20 ml seulement. Cette augmentation n'est pas proportionnelle aux dépenses de temps et de l'énergie d'agitation. C'est pourquoi nous optons pour la durée d'agitation de 3 min. Nous pensons qu'avec le temps, il y a formation et destruction de la mousse simultanément.

PARAMETRES OPTIMISES.

tensio-actif	cottoclarin KD/OK
Concentration [g/l]	1
Vitesse d'agitation [min^{-1}]	3975
temps d'agitation [min]	3

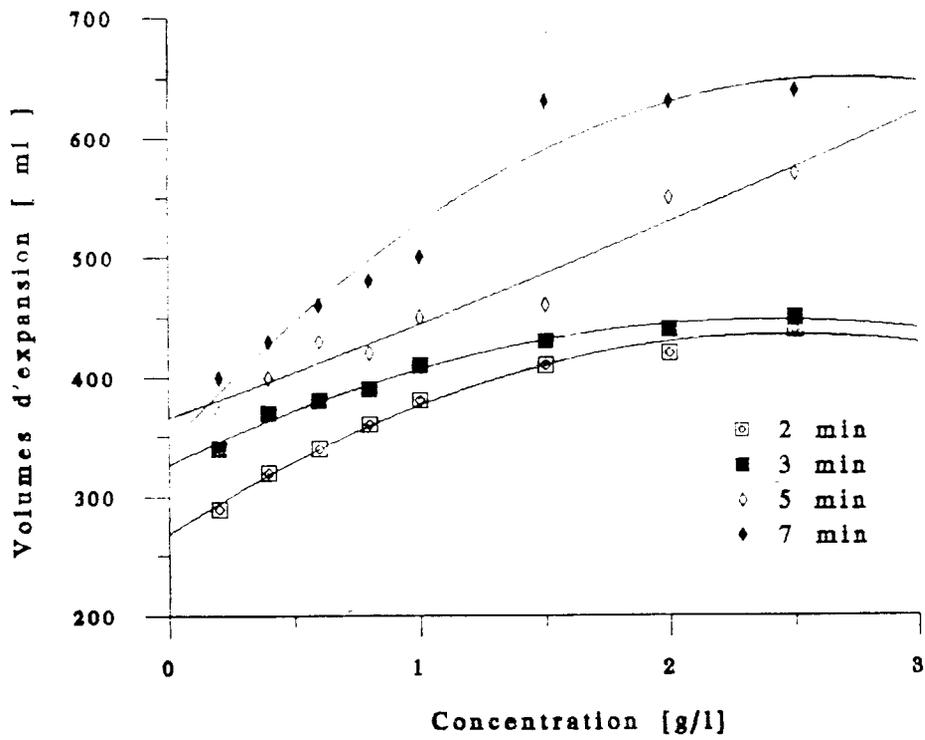


Figure 3 variation des volumes d'expansion en fonction de la concentration de Cottoclarin KD/OK à différentes durées d'agitation et à $V = 2775$ tr/min

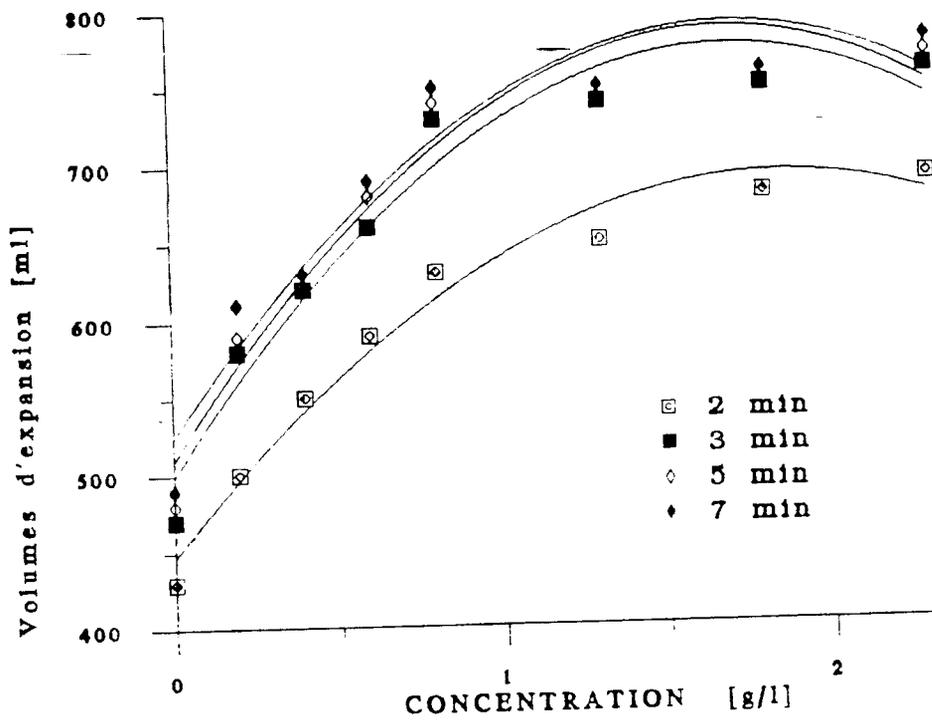


Figure 4 variation des volumes d'expansion en fonction de la concentration de Cottoclarin KD/OK à différentes durées d'agitation et à $V = 3975$ tr/min

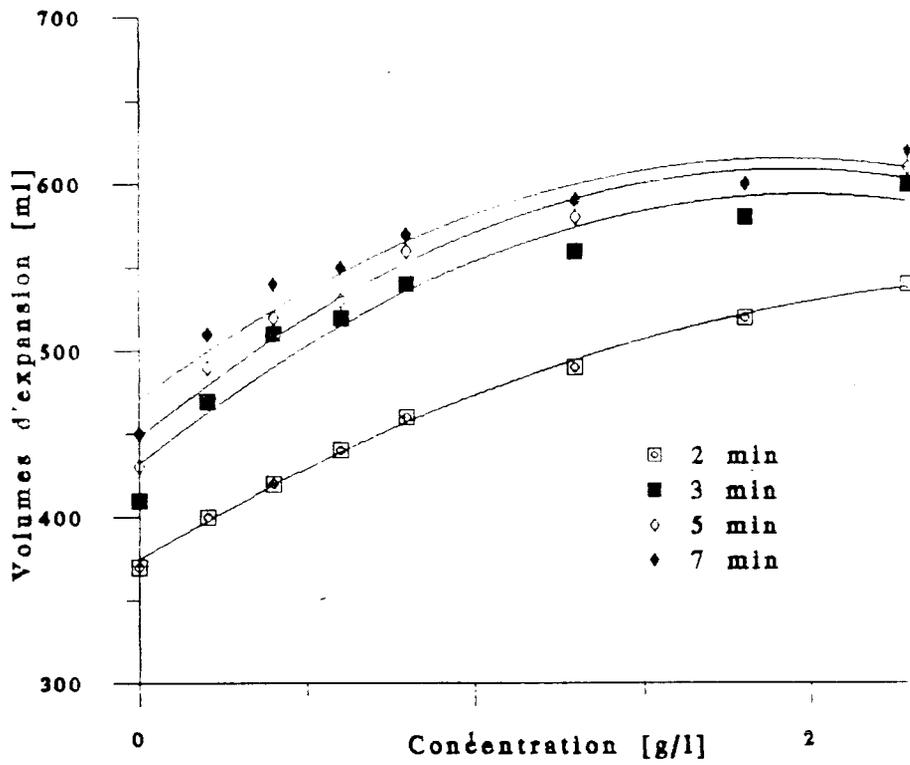


Figure 5 variation des volumes d'expansion en fonction de la concentration de Cottoclarin KD/OK à différentes durées d'agitation et à $V = 4675$ tr/min

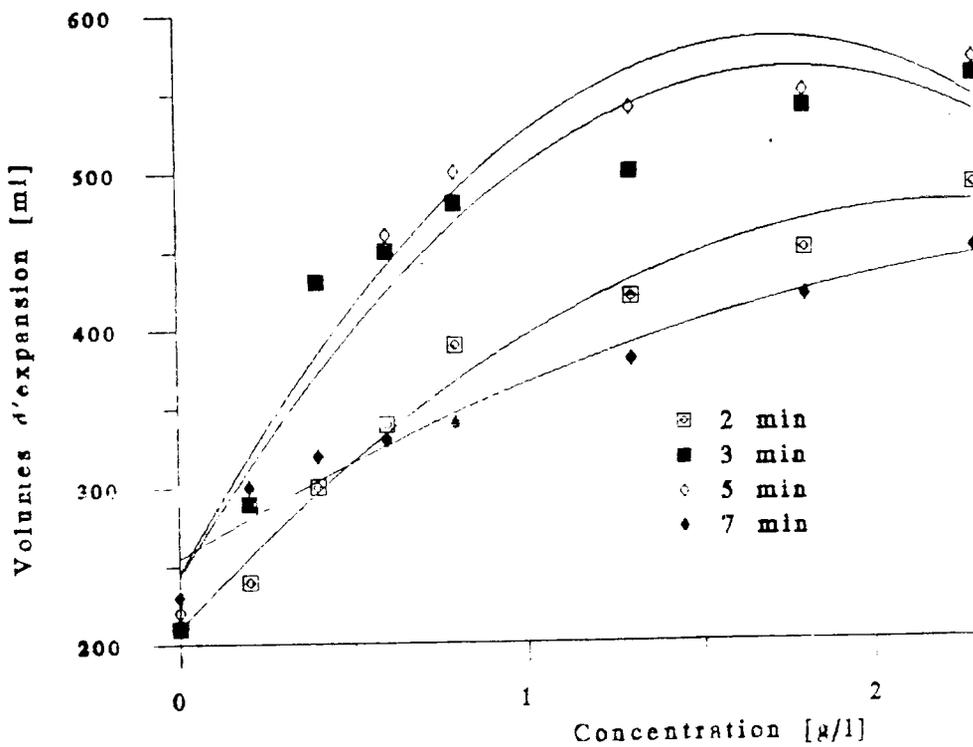


Figure 6 variation des volumes d'expansion en fonction de la concentration de Sandozin N11 à différentes durées d'agitation et à $V = 2775$ tr/min

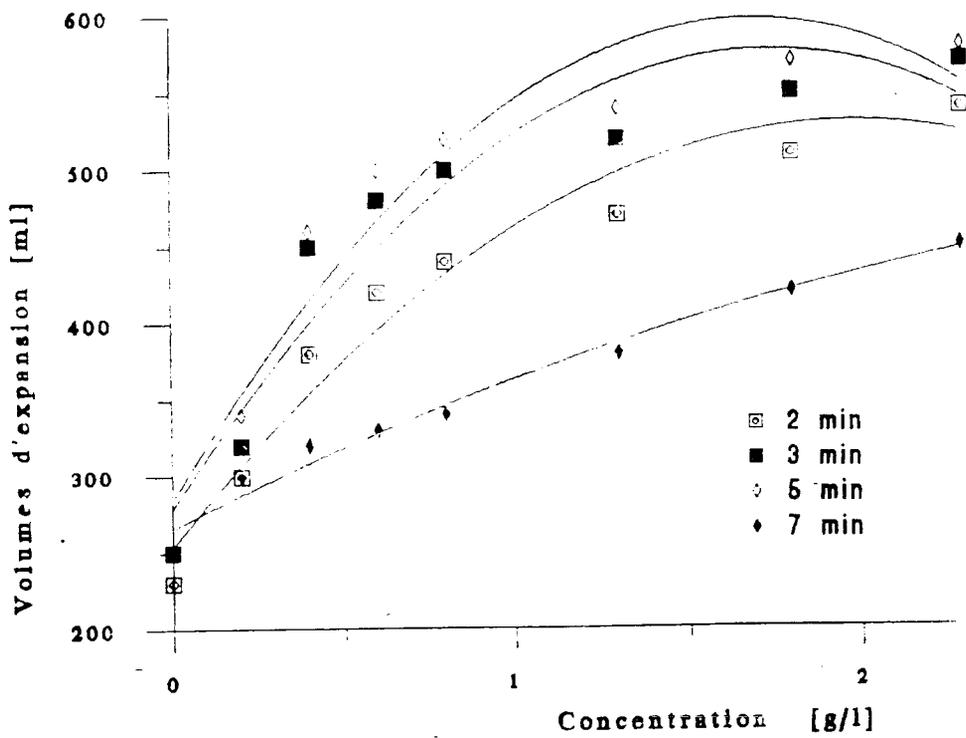


Figure 7 variation des volumes d'expansion en fonction de la concentration de Sandozin NIT à différentes durées d'agitation et à $V = 3975$ tr/min

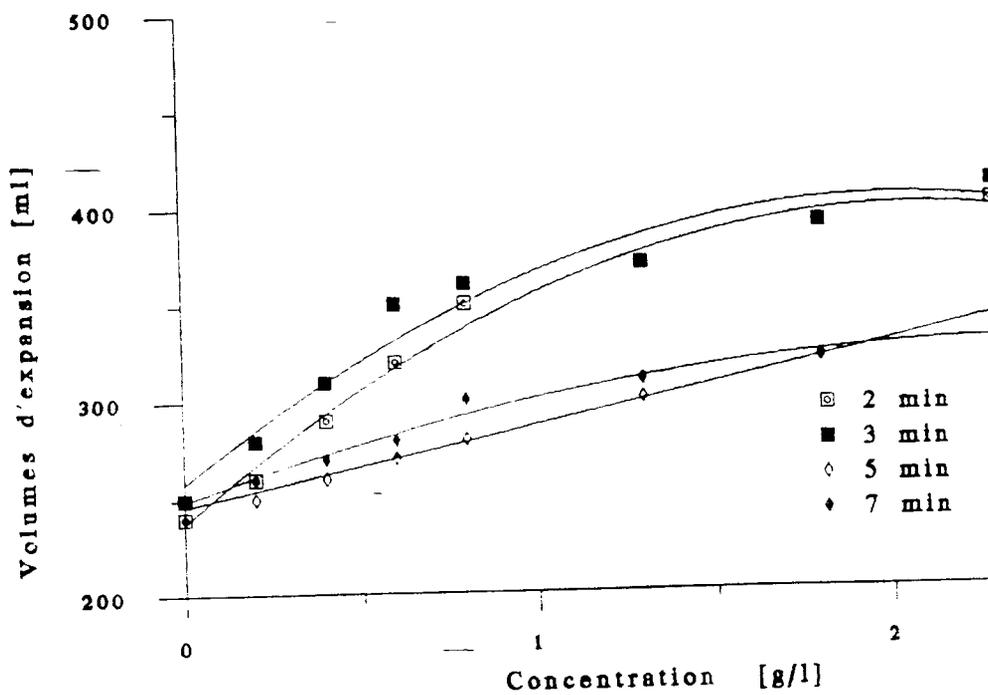


Figure 8 variation des volumes d'expansion en fonction de la concentration de Sandozin NIT à différentes durées d'agitation et à $V = 4675$ tr/min

III.5. INFLUENCE DES DIFFERENTS PRODUITS SUR LA FORMATION ET LA STABILITE DE LA MOUSSE

En plus du cottoclarin KD/OK, la solution à mousser contient l'un des produits suivants:

- bicarbonate de sodium,
- uree,
- ludigol,
- épaississant,
- stabilisant.

III.5.1 BICARBONATE DE SODIUM. UREE ET LUDIGOL.

Le bicarbonate de sodium, le ludigol et l'urée sont des produits auxiliaires de la pâte d'impression par les colorants réactifs. Ils sont solubles dans l'eau. Introduits dans les solutions de tensio-actifs, ils améliorent légèrement le moussage figures (9 à 14).

D'après Alkin [30], l'activité superficielle des agents tensio-actifs est modifiée par les sels présents dans leurs solutions. Les tensions superficielles sont diminuées par l'addition des sels. Cette activité dépend des sels introduits.

Ainsi l'activité de $k^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$

Aussi les ions abaissent d'autant plus la tension superficielle qu'ils sont moins hydratés.

Dans notre cas, l'utilisation de ces sels dans la pâte n'a pas pour but d'améliorer le moussage, mais pour créer les conditions favorables pour aboutir à un rendement coloristique optimal. c'est pourquoi nous travaillons avec les quantités utilisées dans les pâtes ordinaires optimisées et qui sont:

bicarbonate de sodium [%]	1.5
uree [%]	4.0
ludigol [%]	1.0

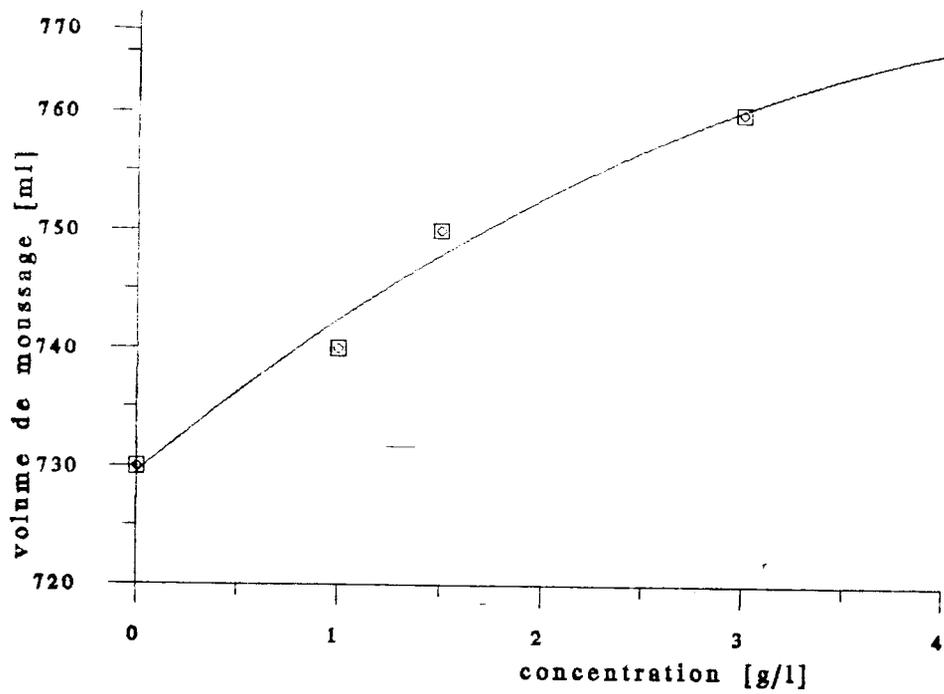


Figure 9 Influence de la concentration du bicarbonate de sodium sur le volume du moussage

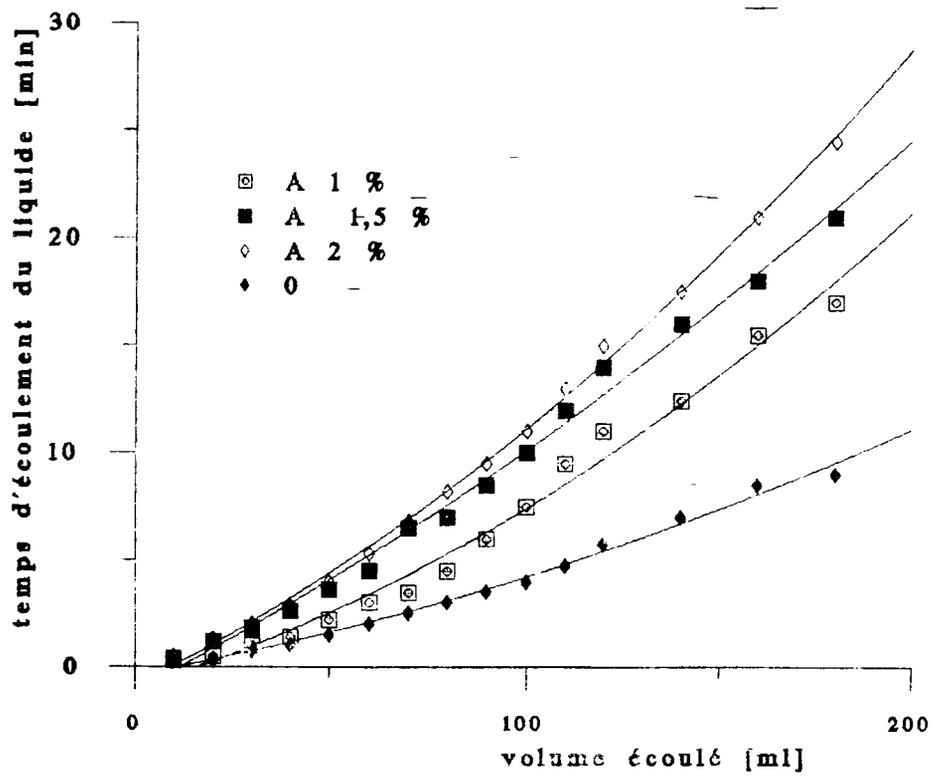


Figure 10 Influence de la concentration du bicarbonate de sodium sur la stabilité de la mousse

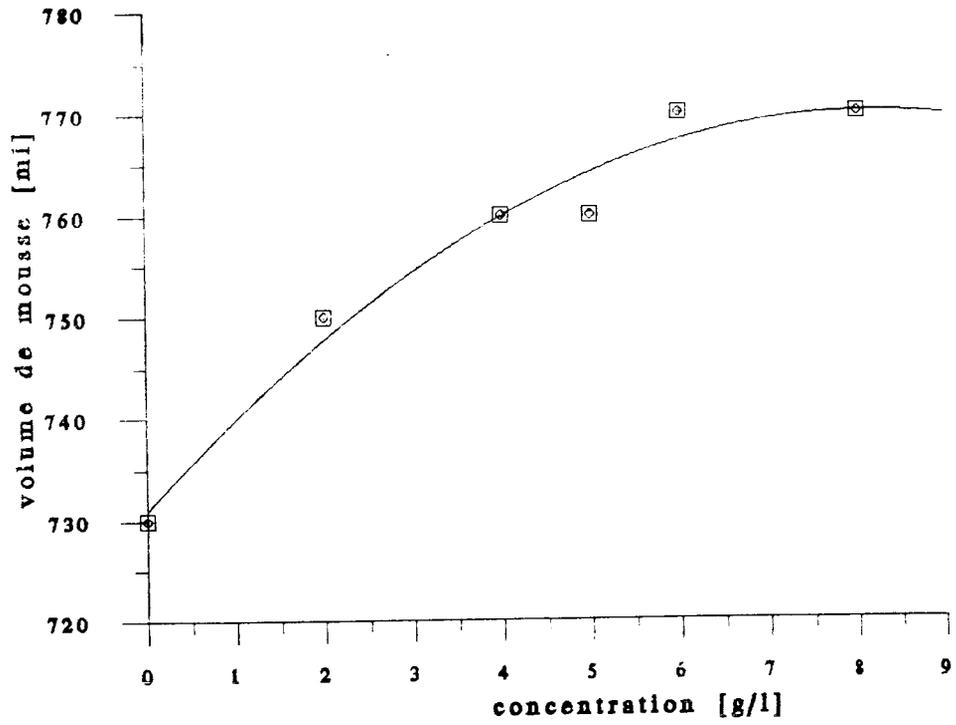


Figure 11 Influence de la concentration de l'urée sur le volume du moussage

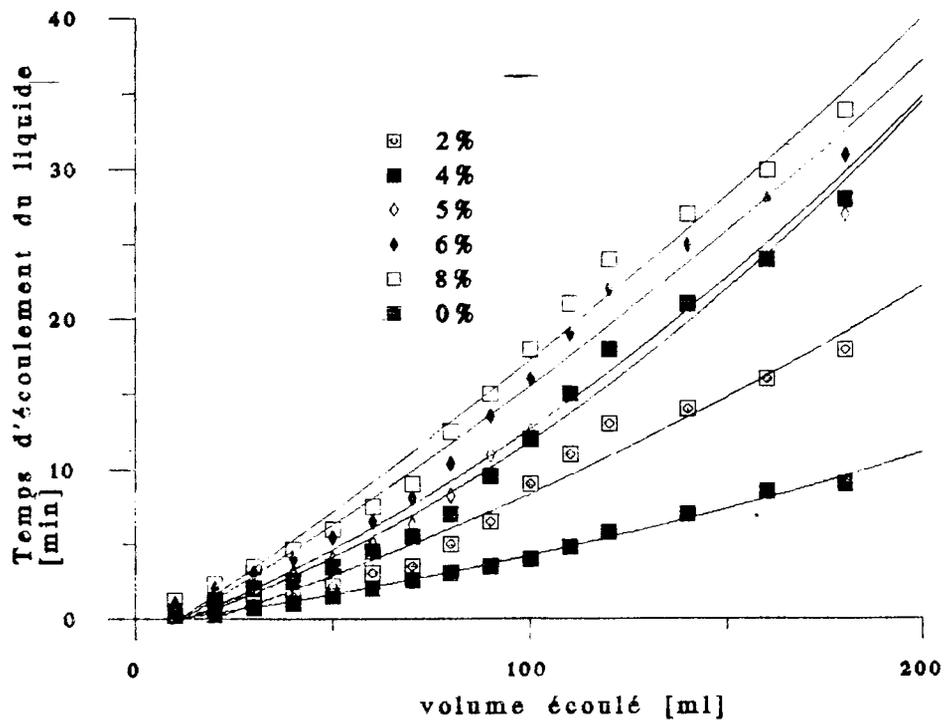


Figure 12 influence de la concentration de l'urée sur la stabilité de la mousse

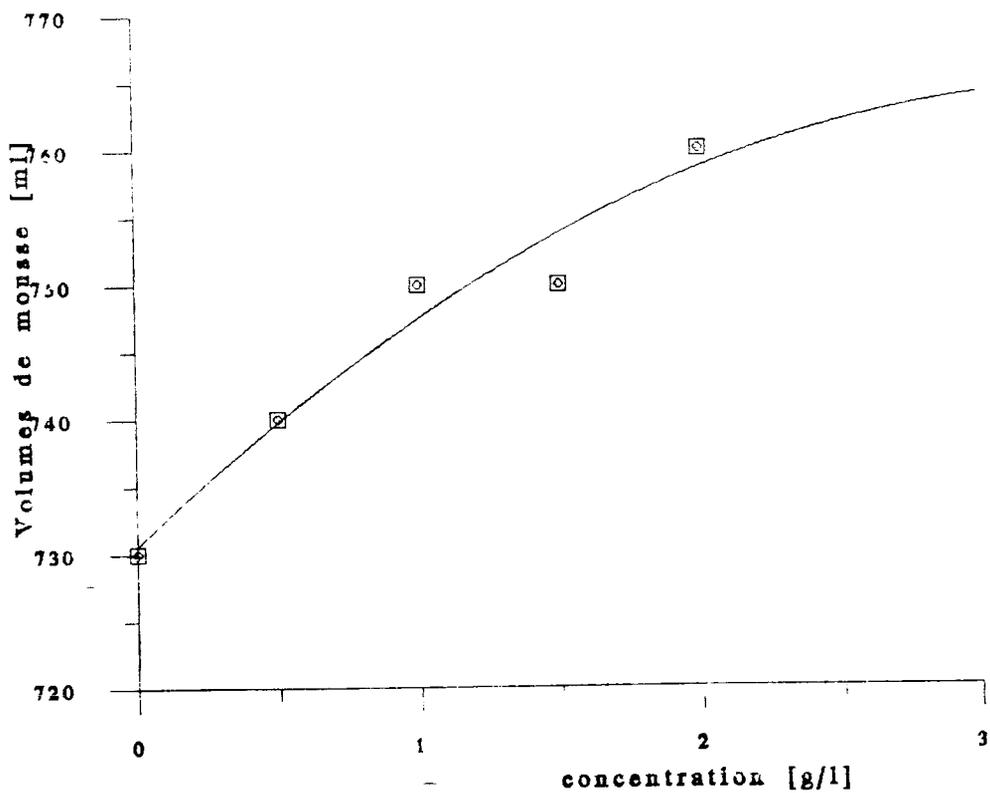


Figure 13 Influence de la concentration du ludigol sur le volume du moussage

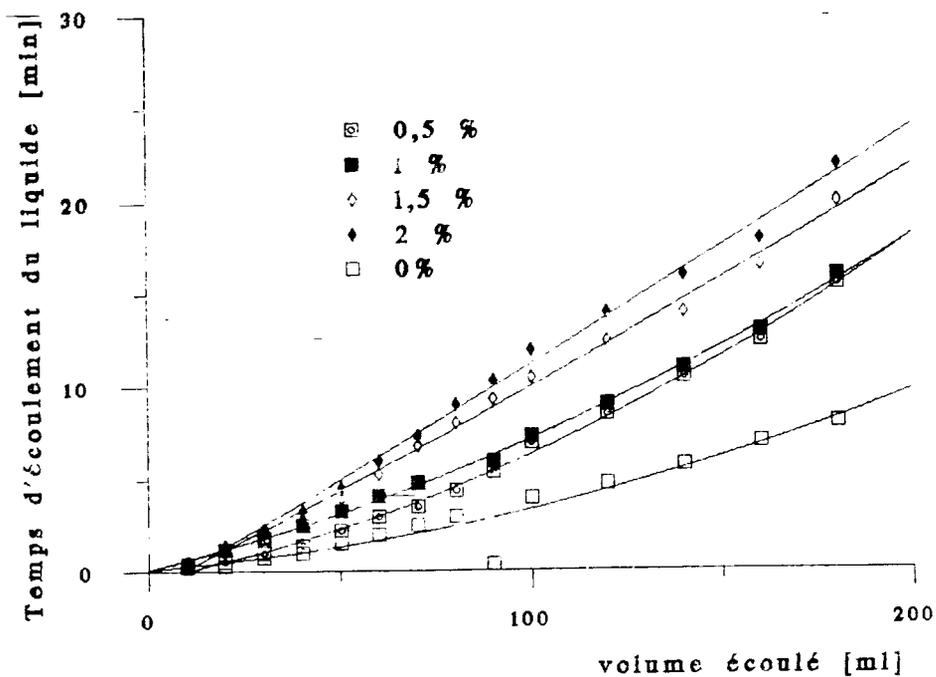


Figure 14 influence de la concentration du ludigol sur la stabilité de la mousse

III.5.2. EPAISSISSANTS: ALGINATE DE SODIUM ET SODIUM CARBOXYMETHYLECELLULOSE

La pâte moussée est un système à deux phases air-liquide non stables. Avec le temps, elles s'écroulent.

Plusieurs auteurs ont étudié ce phénomène de stabilité de mousse [31]. D'après eux, les causes de stabilité de la mousse sont :

- la viscosité élevée du milieu;
- l'élasticité du film interfaciale
- la diminution de la diffusion du gaz

Dans le cas des épaississants étudiés : alginate de sodium et sodium carboxyméthylecellulose (figures 15 à 18), nous constatons qu'avec l'augmentation des concentrations de ces produits, la stabilité augmente. par contre le volume de mousse diminue.

Pour l'alginate de sodium, à partir de la concentration 2,5 %, il n'y a plus de moussage à cause de la viscosité élevée de la solution initiale. Nous pensons que les forces de cohésion des macromolécules de l'épaississant sont plus grandes par rapport à la quantité de l'air introduit dans le système.

Pour le sodiumcarboxymethylcellulose, le volume de mousse diminue moins vite car c'est un épaississant à forte teneur en matière sèche par rapport à l'alginate de sodium. Autrement dit , pour avoir la même viscosité il faut utiliser plus d'épaississant à forte teneur en matière sèche qu'un épaississant à faible teneur en matière sèche. D'autre part, les épaississants ne sont pas utilisés exclusivement pour stabiliser la mousse; mais aussi pour garantir les contours nets du dessin. La stabilité sera assurée encore par le stabilisant. La concentration choisie est de 0,5 %, elle assure un volume de mousse optimal.

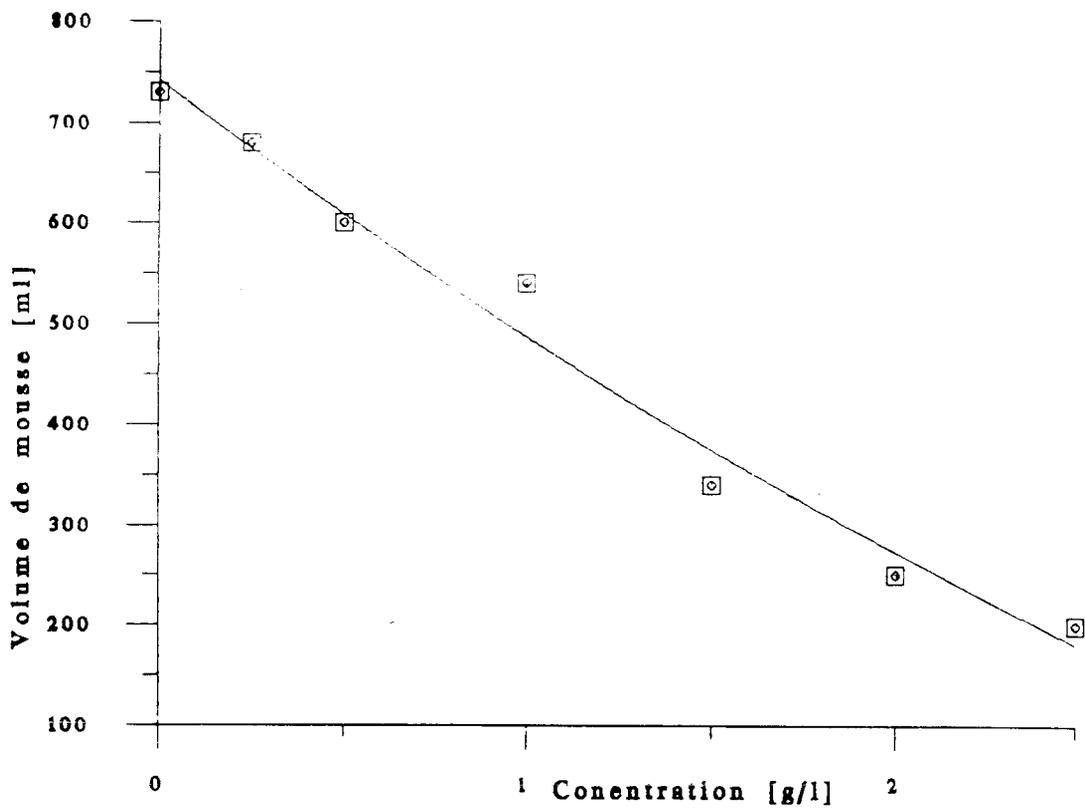


Figure 16 Influence de la concentration de l'alginate de sodium sur le volume du moussage

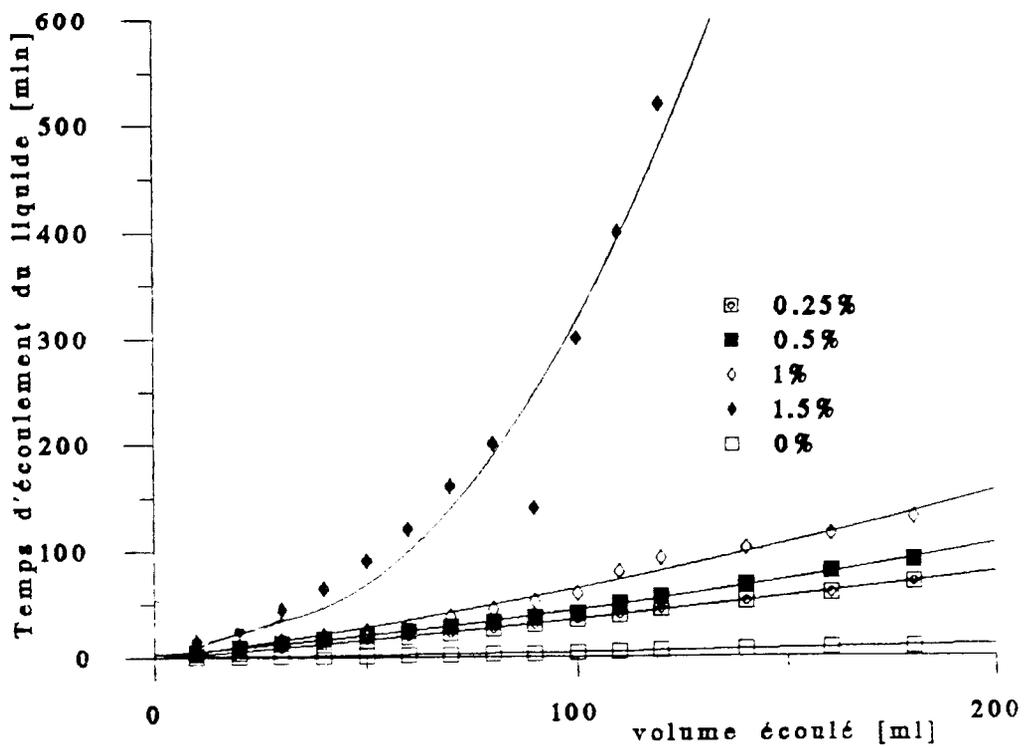


Figure 15 Influence de la concentration de l'alginate de sodium sur la stabilité de la mousse

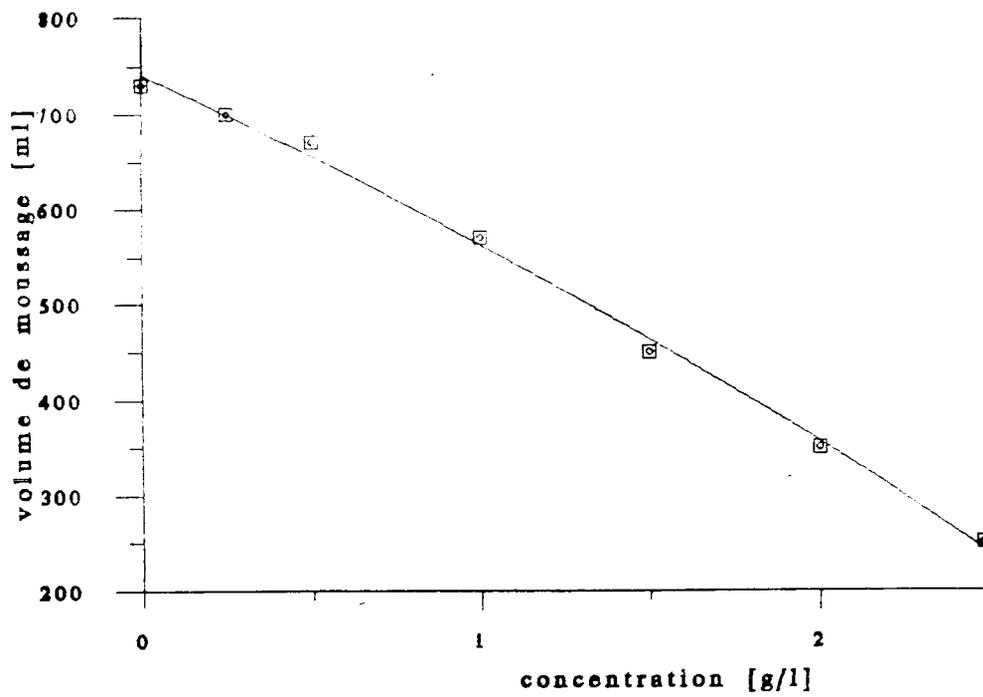


Figure 17 Influence de la concentration de la CMC sur le volume du moutage

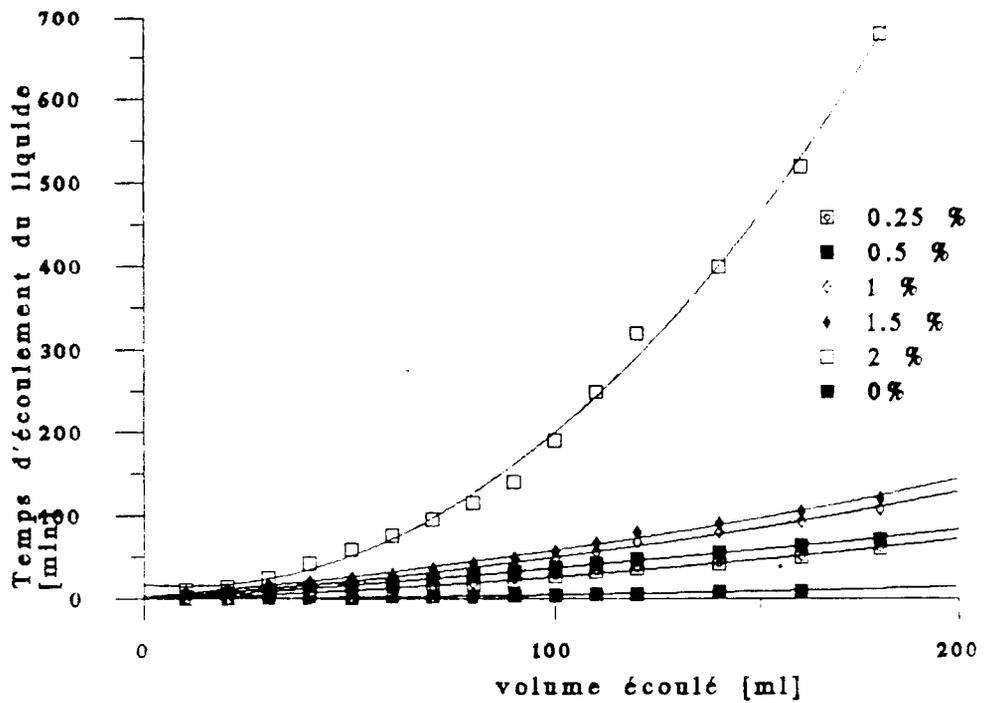


Figure 18 Influence de la concentration de la CMC sur la stabilité de la mousse

III.5.3. STABILISANTS: SAVON DE MENAGE ET GLYCERINE

Tous les stabilisants peuvent être divisés en 5 groupes selon le principe de stabilisation de la mousse [32] :

- Substances qui augmentent la viscosité initiale: épaississants, glycérine, glycol. L'efficacité de stabilité dépend des produits et de leur concentration.

Exemples: glycérine 15 % , carboxymethylcellulose 1 - 2 %.

- Substances qui forment dans les lamina des systèmes colloïdaux qui retiennent l'eau, l'empêchent d'écouler et augmentent la viscosité du milieu. Exemples: gélatine, amidon; colles.

- Substances qui forment des polymères dans la mousse et qui favorisent la stabilité. On peut citer le cas des résines synthétiques: latex, carbamides

- Produits qui forment avec les substances moussantes des précipités insolubles dans les pellicules lamellaires ce qui empêche leur destruction. On utilise les sels des métaux lourds comme le fer, le cuivre et très rarement l'aluminium. mais ces métaux ne peuvent être utilisés en impression car ils précipitent les colorants.

- Produits qui contribuent à la constitution de la couche frontalière de distribution gaz-eau. exemples : corps gras.

Dans notre cas, nous avons utilisé comme stabilisants le savon de ménage et la glycérine.

Nous avons préféré le savon à la glycérine, car celle-ci a une influence négative sur le moussage (figures 19 et 20).

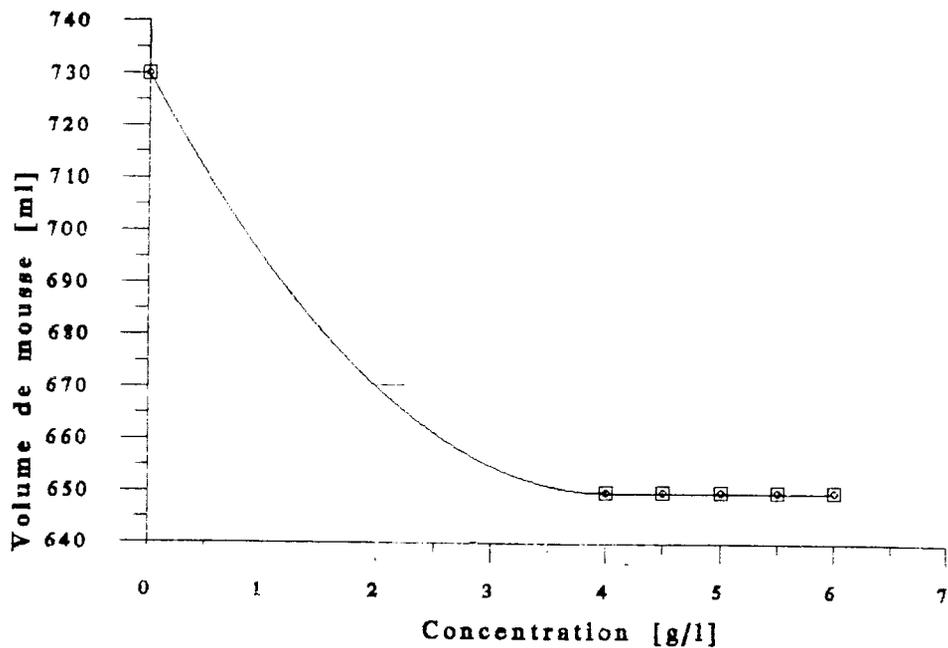


Figure 19 Influence de la concentration de la glycérine sur le volume du moussage

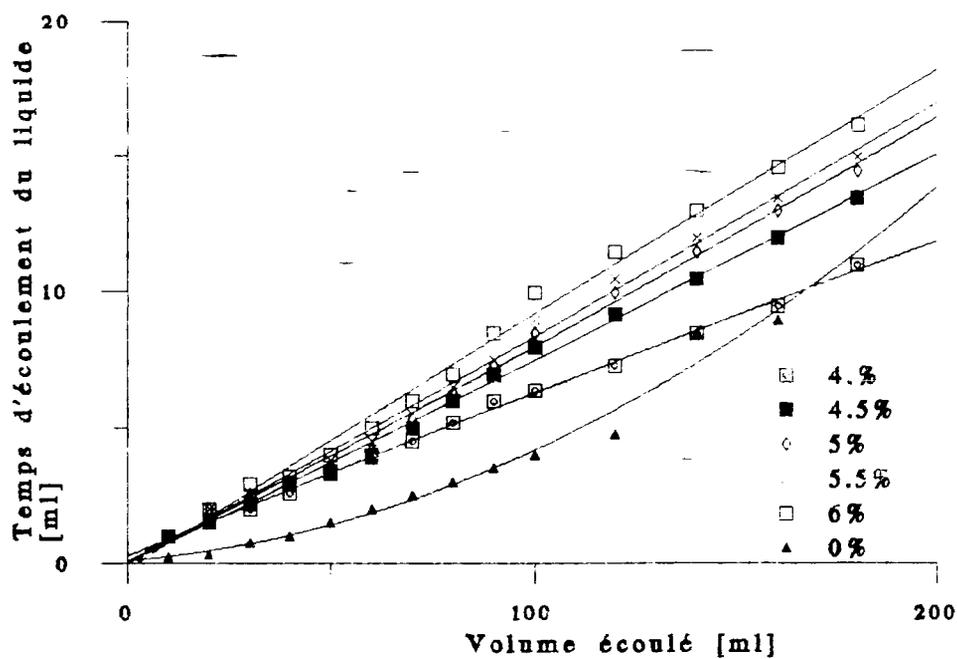


Figure 20 Influence de la concentration du glycérine sur la stabilité de la mousse

Le savon de ménage contribue à la formation de la mousse puisqu'il est constitué de corps gras tensio-actifs : stéarate de sodium, oléate de sodium, laurate de sodium, palmitate de sodium etc.

L'augmentation de la stabilité de la mousse par le savon s'explique par l'augmentation de la solidité de la couche frontalière air-liquide avec l'augmentation de la concentration des tensio-actifs en plus de la grande viscosité de la solution interlamellaire.

L'augmentation de la concentration des tensio-actifs par adjonction du savon, ralentit l'écoulement du liquide par suite de manifestation des propriétés de structure mécanique des lamina par l'accroissement des micelles constituées par l'assemblage des molécules des tensio-actifs et renforcement de la couche d'adsorption .

L'augmentation de la viscosité est conditionnée par l'interaction des molécules voisines des tensio-actifs sur la surface du liquide par formation de liaisons hydrogène.

Il est à noter que dans n'importe quel cas, plus la viscosité du liquide à mousser est grande, plus la diffusion du gaz et la destruction des lamina sont difficiles [33].

Dans le cas des produits anioniques, l'écoulement du liquide persiste jusqu'à ce que les doubles couches soient à une distance minimale où il y aura répulsion électrostatique des deux surfaces chargées par les groupements ionisés de l'agent moussant empêchant l'amincissement du film [5]. Dans le système choisi: le cottoclarin KD / OK et le savon de ménage anioniques, en variant la concentration de 0,25 à 2,5 % (figures 21 et 22), on constate que le volume et la stabilité de la mousse s'améliorent pour les concentrations de 0,25 à 1%

Aux concentrations 1,5 à 2,5 %, le volume de mousse diminue et la stabilité augmente considérablement.

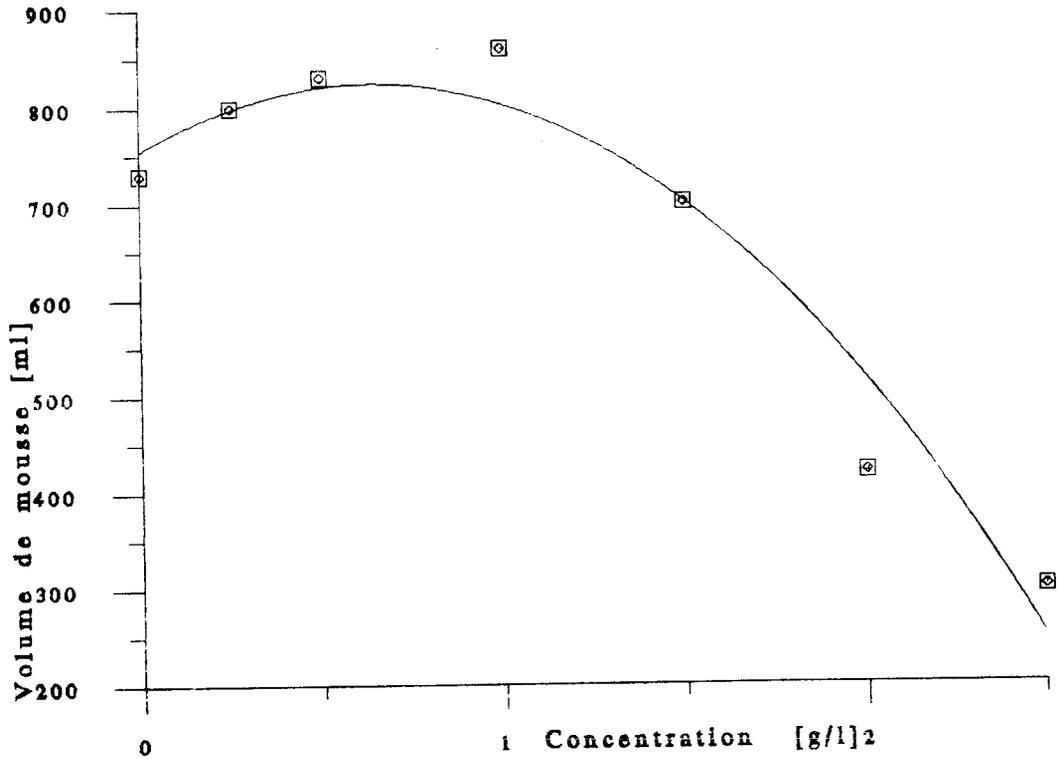


Figure 21 Influence de la concentration du savon sur le volume du moussage

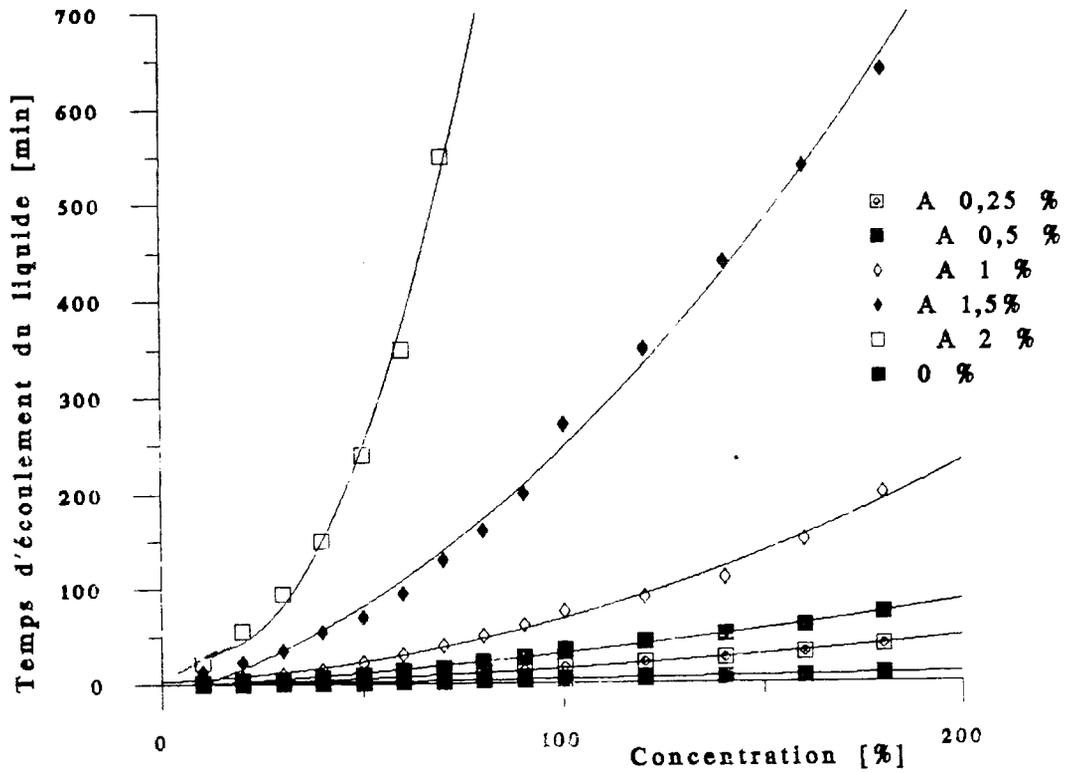


Figure 22 Influence de la concentration du savon sur la stabilité de la mousse

En impression textile, la mousse ne doit être ni trop stable ni instable. Elle doit être suffisamment stable juste le temps de sa préparation et de son application sur le textile. Ensuite elle doit s'effondrer pour permettre aux produits de pénétrer dans la structure du tissu. C'est pourquoi nous avons opté pour la concentration de 1 % où l'expansion du liquide est maximale et la stabilité est moyenne. En outre la stabilité sera renforcée par l'épaississant additionné à la pâte d'impression comme nous l'avons vu précédemment.

III.6. COMPOSITION ET STABILITE DE LA PATE

Après avoir déterminé les quantités optimales, nous avons composé puis déterminé la stabilité de la pâte moussée.

Tableau 6 : composition de la pâte moussée optimisée

produits chimiques	pâte moussée [%]	pâte de DBK* [%]
colorant rouge procion 4HB	3	3
urée	4	4
ludigol	1	1
bicarbonate de sodium	1,5	1.5
alginate de sodium	0,5	4
cottoclarin KD/OK	0,1	-
savon	1	-

* : complexe textile de Draa Ben Khedda

Nous constatons figure 23 que la pâte possède une bonne stabilité. En effet, l'écoulement liquide de 10 ml de la mousse se passe en 32 minutes. Or on sait que dans l'impression ordinaire la consommation de 50 Kg de pâte se fait entre 15 à 30 minutes pour les dessins à grande surface.

Comme on utilise les cuves de 50 litres, la pâte moussée sera consommée en moins de 15 minutes. Par conséquent l'écoulement sera minimale et les nuances seront les mêmes aussi bien au début qu' à la fin de l'impression.

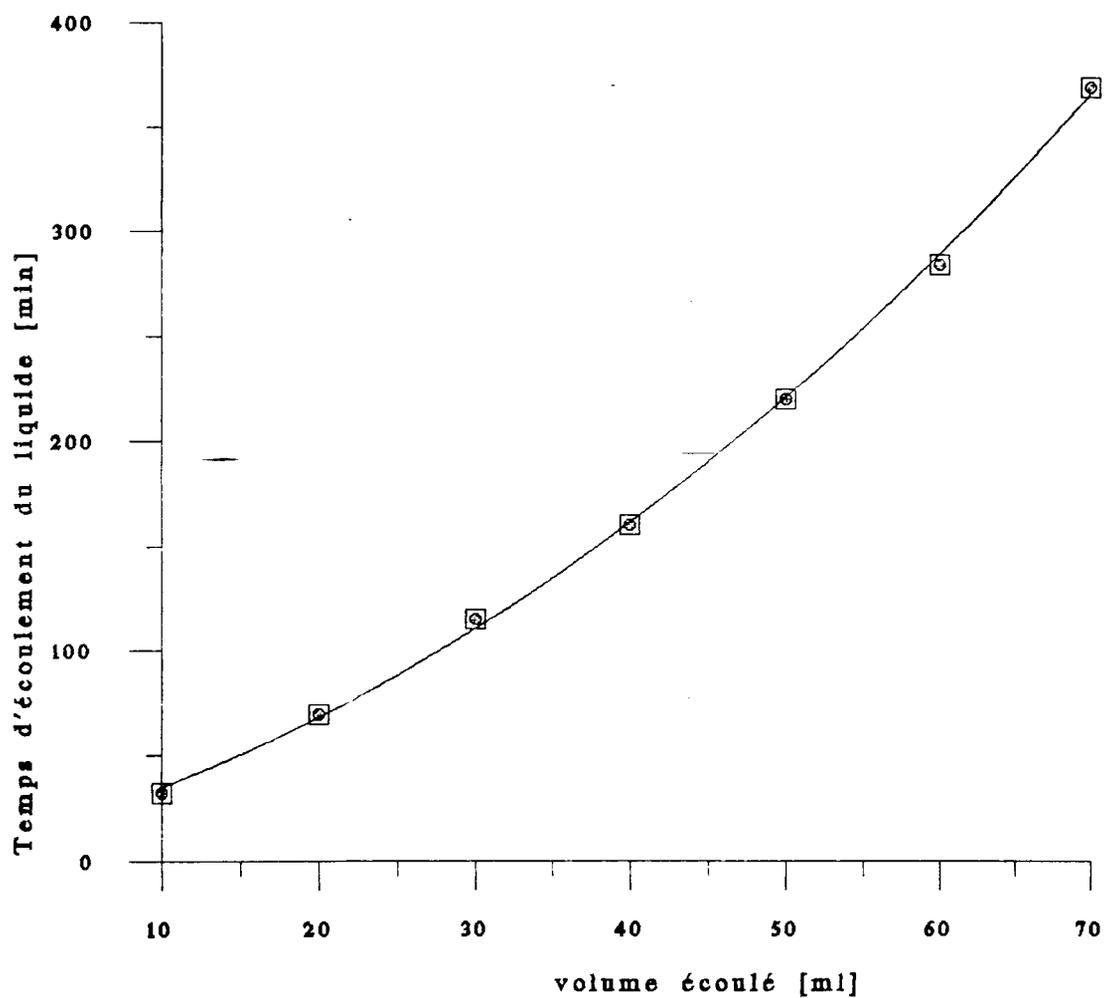


Figure 23 Influence de la durée sur la stabilité de la pâte.

CHAPITRE IV.

DÉTERMINATION DE L'HYDROLYSE DU COLORANT.
DES VISCOSITÉS ET SOLIDITÉS DES IMPRESSIONS.

CHAPITRE IV. DETERMINATION DE L'HYDROLYSE DU COLORANT, DES VISCOSITES DES PATES ET SOLIDITES DES IMPRESSIONS.

IV.1.DETERMINATION DE L'HYDROLYSE DU COLORANT

La quantité de colorant réactif fixé sur la fibre dépend en partie de son hydrolyse dont le degré est déterminé par les conditions du procédé technologique et par la composition du bain. En impression, l'hydrolyse du colorant peut être déterminée. Lorsque les conditions d'hydrolyse sont favorables 70 à 80 % du colorant réagissent avec la fibre. L'interaction préférentielle avec l'hydroxyle de cellulose peut être expliquée par:

- encombrement stérique empêchant l'hydrolyse du colorant absorbé par la fibre,
- ionisation élevée de la cellulose 25 à 30 fois par rapport à l'eau.

L'interaction préférentielle du colorant avec la fibre est prouvée par l'analyse de l'équation de la vitesse de réaction du colorant avec la fibre et l'eau. Autrement dit la réaction dépend de la corrélation des deux réactions principales et secondaires :

$$\frac{V_f}{V_h} = \frac{K_f \cdot [Col]_f \cdot [Cel-O^-]}{K_h \cdot [Col]_s \cdot [OH^-]} \quad \text{où :}$$

V_f : vitesse de réaction du colorant avec la fibre,

V_h : vitesse de réaction du colorant avec l'eau,

$[Col]_f$: colorant absorbé par la fibre,

$[Col]_s$: colorant dans la solution,

$[Cel-O^-]$: cellulose ionisée,

[OH⁻] : hydroxyle ionisé de l'eau,

K : constante de vitesse de réaction du colorant avec la fibre,

K_s : constante de réaction d'hydrolyse.

On sait que $V_f > V_h \implies \frac{V_f}{V_h} > 1$

si nous considérons $K_h = k_f$, le rapport des vitesses dépendra des rapports :

$$\frac{[Col]_f}{[Col]_s}, \quad \frac{[Cel-O^-]}{[OH^-]}, \quad \frac{[Col]_f}{[Col]_s} > 1,$$

et $\frac{[Cel-O^-]}{[OH^-]} = 25 \text{ à } 30$ au pH 7 - 11,5.

Ceci peut être expliqué par la plus grande acidité des groupes alcooliques de la cellulose par rapport à ceux de l'eau. La réactivité des groupes hydroxyles de la fibre de cellulose n'est pas la même. Dans l'interaction colorant-fibre 75 à 80 % des groupes hydroxyles primaires et 20 à 25 % des hydroxyles secondaires de la cellulose réagissent avec le colorant [34].

En impression l'hydrolyse du colorant a lieu dans la pâte, pendant l'impression et lors du vaporisage. Pour diminuer l'hydrolyse, on utilise le bicarbonate de sodium qui, lors du vaporisage, donne les conditions favorables de fixation. A la différence de la teinture, la particularité de fixation du colorant, en impression, est que la diffusion du colorant a lieu de la couche de pâte d'impression se trouvant aussi bien à la surface que dans la structure du tissu. Les colorants et les produits auxiliaires se trouvent distribués dans la pellicule de la pâte à l'exception du colorant

diffusé lors du stade de l'impression et qui est lié substantivement à la fibre. Dans le colorant diffusé lors de l'impression, l'hydrolyse est absente [35] puisque le colorant lié à la fibre perd la mobilité et est favorablement disposé par rapport aux groupes -OH de la cellulose qui possèdent une plus grande réactivité que les groupes -OH de l'eau.

Cette conclusion est confirmée expérimentalement [36] car la valeur du pH est différente à l'intérieure de la fibre et hors fibre à cause du phénomène de Donnan [37, 38].

L'hydrolyse maximale a lieu pendant le vaporisage à vapeur saturée où les conditions favorables sont réunies (pH, humidité, température et durée). Le colorant qui ne se fixe pas avec la fibre dans la vapeur, s'hydrolyse et sa valeur est de 18 à 30 % pendant 0,5 à 6 min [39]. Cependant cette confirmation est discutable puisque dans les travaux [40] sur l'étude de diffusion du colorant réactif Rémazol rouge B et Procion rouge brillant H3BNS dans une pellicule de cellulose à couches multiples, il a été montré que le colorant, en pénétrant dans les multicouches se trouve sous trois formes :

- colorant lié à la cellulose par liaison covalente,
- colorant hydrolysé, (dont la quantité est 5 à 6 fois plus grande que celle du colorant en forme active),
- colorant en forme active non fixé.

Ces travaux conduisent à supposer que l'hydrolyse des colorants réactifs dans une pâte moussée doit être plus faible que dans une pâte ordinaire.

Dans ce but nous avons réalisé des expériences comparatives de colorants réactifs dans des pâtes ordinaires et moussées. Ces pâtes sont préparées d'après la recette tableau 6 et stockées pendant 24 - 72 h. Nous avons utilisé la méthode de papier chromatographique où les colorants hydrolysés et non hydrolysés sont séparés. Ensuite, on a déterminé les quantités de colorant hydrolysé par photocolorimétrie. L'appareil utilisé est le photocolorimètre Fek- 56 M-T.

Tableau 7 : Hydrolyse du colorant pendant le stockage

colorant et % de colorant hydrolysé dans la solution [%]	Colorant hydrolysé dans la pâte avant impression *		taux d'hydrolyse pendant le stockage de la pâte d'impression					
	[%]		24h		48h		72h	
	ordinaire	mousse	O	M	O	M	O	M
Procion rouge 4HBP 7 %	13	12	15	10	19	11	26	12
Procion bleu SP2G 5 %	9	9	11	10	12	11	15	12
Procion bleu brillant P 12 %	19	19	24	24	27	25	29	27

- * : y compris le colorant hydrolysé dans la solution de départ.

- O : pâte d'impression ordinaire.

- M : pâte d'impression moussée

Les résultats du tableau 7 montrent une différence d'hydrolyse des colorants étudiés. Cette différence peut s'expliquer par la composition différente de ces colorants qui influe sur le degré d'ionisation dans les mêmes conditions de pH. Aussi l'hydrolyse du colorant réactif dans la pâte moussée se passe plus lentement que dans la pâte ordinaire. On peut expliquer ceci par la difficulté des mouvements libres des particules actives dans le milieu visqueux. On pense aussi que

le tensio-actif colloïdal forme, avec les ions et les molécules des colorants, des micelles mixtes qui empêchent l'attraction des ions hydroxyles par les groupes réactionnels du colorant. Or dans les pâtes moussées il se forme un système de pellicules liquides écrasées par les bulles d'air constituant des obstacles au mouvement libre des particules du colorant. Ce phénomène peut être aussi, avec l'augmentation de la viscosité de la mousse être la cause du ralentissement de l'hydrolyse du colorant.

L'hydrolyse plus importante dans les pâtes ordinaires aura des conséquences négatives sur le rendement tinctorial; étant donné que le colorant hydrolysé sera éliminé lors du lavage.

Le lavage des tissus imprimés influe sur la qualité de l'impression, en particulier les solidités au mouillé et aux frottements. Il est intéressant de déterminer les formes et les quantités de colorant se trouvant dans les eaux de lavage par méthode de papier chromatographique et ensuite par photocalorimétrie.

Les résultats du tableau 8 nous montrent que les valeurs sont différentes et qu'elles sont plus petites dans les eaux de lavage des tissus imprimés par les pâtes moussées. Dans ce cas, nous aurons moins de colorant à éliminer lors du lavage. Le lavage doit être moins intensif que dans le cas de l'impression à pâte conventionnelle. Ce qui permet de prévoir:

- une économie d'énergie,
- une diminution de consommation d'eau,
- une pollution moindre.

Tableau 8: quantité de colorant dans le 1er bain de lavage

types de colorant	types de pâte	quantité de colorant dans le bain de lavage en $g \cdot 10^3 / l$	
		actif	hydrolysé
Procion rouge 4HB	ordinaire	15,5	21,5
	mousse	6,1	18,1
Procion bleu SP2G	ordinaire	13,1	18,7
	mousse	2,2	15,1
Procion bleu brillant P	ordinaire	18,7	22,1
	mousse	3,1	17,3

IV.2. DETERMINATION DES VISCOSITES DES PATES MOUSSEES

La mise en oeuvre des épaississants de façon non empirique nécessite une bonne connaissance des liens existants entre le comportement des pâtes durant tous les stades de l'impression et les caractéristiques des pâtes à savoir essentiellement leurs propriétés rhéologiques. D'où la nécessité de mesurer ces caractéristiques.

Les épaississants confèrent à la pâte une viscosité nécessaire à l'impression. Ce sont des polymères structuraux dont les propriétés sont déterminées par le type et la structure interne.

Parmi les propriétés les plus importantes, on s'intéresse aux propriétés volumiques au cours de l'impression des tissus ou à lieu l'action mécanique sur la pâte dont le composant

principal est l'épaississant. Cette action mécanique engendre une déformation de l'épaississant.

On distingue deux types de conduites de déformation de l'épaississant :

- conduite de solution d'épaississant avec structure interne non détruite.

- conduite de solution d'épaississant en train de se détruire : propriétés rhéologiques.

On peut supposer que le premier cas a lieu aux conditions statiques avant l'impression ou au cours de l'impression aux très faibles vitesses lorsque le transfert de pâte se produit dans des conditions d'équilibre presque statiques et se trouve à peine affecté par les propriétés rhéologiques de la pâte.

Le deuxième cas a lieu lorsque l'impression est réalisée dans des conditions dynamiques avec modification des contraintes en un laps de temps. Dans ce cas les propriétés rhéologiques ont une grande importance.

La rhéologie ou le comportement à l'écoulement présente un intérêt considérable tant du point de vue théorique que pratique.

Les propriétés rhéologiques se caractérisent par la relation entre la contrainte de cisaillement τ et la vitesse de cisaillement D .

Pour caractériser quantitativement l'écoulement des solutions, on utilise l'équation [41]

$$\tau - \theta = k D^n$$

Où θ , k , n sont constants

θ : contrainte maximale de cisaillement.

En fonction des valeurs des coefficients θ , k et n on obtient trois cas :

1) Si $n = 1$ $\tau = \theta + k.D$

k : constante appelée parfois viscosité plastique :
($\eta_{\text{plastique}}$)

$$\tau = \theta + \eta D$$

C'est le cas du fluide de Bingham. L'écoulement ne commence qu'au delà du seuil de l'écoulement. Tandis que pour des contraintes plus faibles, il ne présente pas de déformation permanente.

2) Si $\theta = 0$ et $n = 1$ $\tau = k.D$

C'est une équation linéaire à coefficients constants. Les corps liquides décrits par cette équation sont appelés liquides de Newton. Le coefficient (η ou k) est une constante dénommée viscosité absolue du liquide qui est indépendante des contraintes mais dépend de la température et de la pression.

3) Si $\theta = 0$ $\tau = k.D^n$

Cette équation a été pour la première fois proposée par Ostwald. Les rhéogrammes n'ont pas de seuil d'écoulement. La courbe passe par l'origine mais la viscosité apparente est dépendante de τ ou de D .

Les propriétés de ces polymères par exemple polysaccharides et la majorité des solutions colloïdales et des dispersions correspondent aux propriétés des corps pseudo-plastiques. Leur viscosité n'est pas constante. Elle dépend de τ ou de D . Cette viscosité est appelée viscosité apparente (η). Les viscosités de ces solutions ne peuvent être comparées que dans les mêmes conditions de mesure. Par conséquent, une mesure de leur viscosité sans préciser le

gradient de vitesse, ni la contrainte de cisaillement appliquée n'a aucune signification.

Dans le cas des solutions des épaississants et des pâtes d'impression se comportant comme des fluides pseudoplastiques, on peut parler de viscosité structurelle, (c'est à dire la structure interne des macromolécules d'épaississants) déterminée par les liaisons intermoléculaires du polymère dissous. Celles-ci sont détruites progressivement sous l'action des efforts mécaniques croissants. Ces liaisons sont responsables des valeurs élevées des viscosités de ces fluides.

L'explication de ce phénomène a donné naissance à plusieurs théories [42 - 44].

Pour la mousse (système colloïdal microhétérogène) dont l'air est dispersé dans la solution aqueuse, l'épaississant est ajouté en petite quantité dans la solution destinée à la préparation de la pâte moussée. L'addition provoque une augmentation de la viscosité de la solution initiale.

D'après les expériences réalisées avec les épaississants d'alginate de sodium et de carboxyméthylecellulose, la concentration est limitée à 0,5 %. Si on dépasse cette concentration, la stabilité de la pâte augmente avec une influence négative sur le rapport d'expansion de la pâte moussée.

Les expériences sont réalisées à l'aide du viscosimètre HAAKE VI-181 type Polam-L 211 à cylindres coaxiaux dont le cylindre intérieur est mis en rotation.

Les pâtes moussées sont préparées d'après la recette du tableau 6 (page 64).

Tableau 9: Variation de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement τ

type d'épaississant	vitesse d'expansion min^{-1}	mesure lue sur viscosimètre		contrainte de cisaillement [mPa]		viscosité de pâte moussée [mPa.S]	
		S_1	S_2	τ_1	τ_2	η_1	η_2
CMC	3975	43	72	18,232	30,528	170,28	71,28
Alginate	3975	56	80	23,744	33,92	221,76	79,2

Tableau10: Variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement D

type d'épaississant	vitesse d'expansion [min^{-1}]	vitesse de cisaillement [S^{-1}]	viscosité de pâte moussée [mPa.s]
Alginate	3975	106	221.76
Alginate	3975	424	79.2
CMC	3975	106	170.28
CMC	3975	424	71.28

CMC: carboxyméthylecellulose

L'écoulement visqueux des pâtes moussées d'alginate de sodium et de sodium carboxyméthylecellulose peut être qualifié de fluide pseudoplastique figure 24, représenté par la relation:

$$D = f(\tau)$$

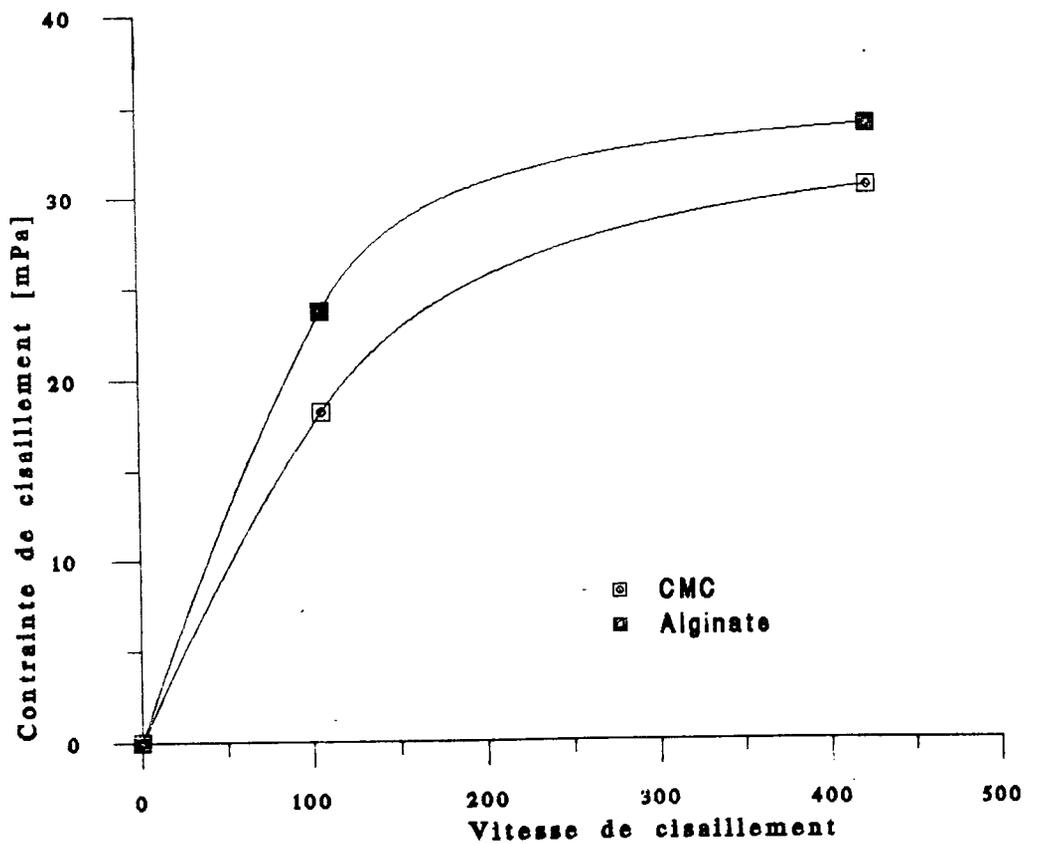


Figure 24 Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement

Le coefficient n , déterminé de ces rhéogrammes est < 1 (annexe3).

$n = 0,241$ pour l'alginate de sodium

$n = 0,459$ pour la carboxyméthylecellulose

En comparant ces valeurs aux données de la littérature suivantes:

$$10^2 \text{ s}^{-1} < D < 10^4 \text{ s}^{-1}$$

$n = 0,4$ pour la solution de carboxyméthylecellulose à 1,5 % [45]

$n = 0,5$ pour la solution de carboxyméthylecellulose à 0,7% [46]

On peut conclure qu'avec ces dernières solutions, il est impossible de préparer une pâte d'impression qui donne une bonne qualité d'impression: viscosité nécessaire, netteté des

contours et rendement tinctorial. Par contre une pâte moussée de concentration inférieure (égale à 0,5 %) permet d'obtenir une impression de bonne qualité.

La viscosité des pâtes est fonction de vitesse de cisaillement : Aux faibles vitesses de cisaillement : $D = 200 - 500 \text{ s}^{-1}$, la viscosité chute. Ce phénomène peut être expliqué de la manière suivante : Les épaississants et les pâtes ordinaires sont caractérisés par une viscosité structurelle c'est à dire les macromolécules des épaississants forment une structure tridimensionnelle constituée par les macromolécules enchevêtrées. Les points de contact intermoléculaires sont nombreux et comme les chaînes polymériques sont suffisamment longues, il en résulte des enchevêtrements. De ce fait chaque macromolécule est intimement liée à ses voisines et son déplacement n'est pas indépendant. Les macromolécules se déplacent les unes par rapport aux autres sous l'effet du gradient de vitesse. Dans ce cas la concentration de l'épaississant et son type joue un rôle principal. Au fur et à mesure que la concentration croît, l'influence de ces facteurs augmente.

Dans le cas des pâtes moussées, l'écoulement est déterminé par les propriétés spécifiques des systèmes colloïdaux à deux phases et surtout par l'élasticité des bulles d'air. Dans ce cas la relation entre la contrainte et la vitesse de cisaillement peut être présentée par l'équation de Oldroid [47]:

$$\tau + \lambda_1 \dot{\tau} = \eta_0 (D + \lambda_2 \dot{D})$$

où η_0 : viscosité de mousse,

λ_1 : temps de relaxation,

λ_2 : temps de retardation,

Ces constantes sont déterminées en fonction des propriétés physiques du système.

Pendant l'écoulement visqueux de tels systèmes, l'énergie de déformation élastique s'accumule grâce à l'existence de la tension interphase qui donne naissance à une force s'opposant à la déformation des particules de la phase dispersée.

Après l'écoulement des bulles sphériques en bulles polyédriques qui se déplacent relativement plus facilement l'une par rapport à l'autre, la viscosité augmente avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Donc on peut déduire que les mousses à petites bulles d'air ont une plus grande viscosité.

Les résultats du tableau 6. montrent qu'il est possible de diminuer la concentration de l'épaississant jusqu'à huit fois par rapport aux pâtes traditionnelles. Ce qui correspond à la règle d'Einstein d'après laquelle la viscosité du système dispersé est toujours plus grande que la viscosité du milieu dispersant [48].

$$\eta_m = \eta_1 (1 + \alpha \phi)$$

η_m : viscosité de mousse

η_1 : viscosité initiale du liquide

α : coefficient des particules sphériques $\alpha = 2,5$

ϕ : concentration volumique de l'air dans la mousse.

Les pâtes moussées étudiées sont moins visqueuses que les pâtes ordinaires. En effet, d'après les tableaux 8 et 9 nous constatons que les viscosités sont de l'ordre de mPa.S; or on sait que celles des pâtes traditionnelles sont de l'ordre de cPa.S ou Pa.S.

Au moment du passage de la pâte d'impression de la gravure ou de la maille du cadre sur le tissu, une grande viscosité de la pâte est indésirable puisqu'elle empêche son transfert. Pendant l'impression, une plus grande contrainte de cisaillement est appliquée. Pour cette raison la viscosité diminue. Les calculs de simulation ont montré que pour l'impression aux cadres plats ou aux cadres rotatifs une contrainte maximale de cisaillement est appliquée lors du transfert de la pâte, dont la vitesse est de l'ordre de 1000 s^{-1} et de 10000 s^{-1} [49] pour l'impression aux rouleaux graves.

Les pâtes ordinaires ayant une viscosité de 3 - 5 Pa S au repos, sont caractérisées par des viscosités plus petites lors de leur transfert sur le tissu et sont d'un ordre de grandeur inférieur à moins 100 cPa S. Cette viscosité permet un meilleur transfert de la pâte sur le tissu.

Ainsi une diminution considérable de la viscosité à grande contrainte de cisaillement n'est pas un défaut de pâte d'impression mais une propriété utile pour la technologie d'impression.

Une faible concentration d'épaississant dans la pâte moussée par rapport à la pâte ordinaire joue un rôle important dans l'impression par les colorants réactifs. En effet les épaississants sont capables de retenir sous la couche de la pâte d'impression sur la surface du tissu une partie de colorant [50]. Ce qui rend difficile la diffusion de celui-ci au sein du tissu et de la fibre, ainsi que son élimination lors du lavage.

IV.3. COMPARAISON DES SOLIDITES DES IMPRESSIONS

Les solidités des teintures sont parmi les critères les plus importants pour l'évaluation de la qualité des tissus imprimés. C'est pourquoi, nous avons déterminé et comparé les solidités des tissus imprimés par pâte moussée et pâte ordinaire.

Pour comparer ces solidités, on procède à l'impression des tissus par les pâtes du tableau 6 page 66.

Les résultats sont évalués à l'aide des échelles de gris.

Tableau 11 : Solidités des teintés

solidités	pâte ordinaire	pâte moussée
au lavage	4	4
aux frottements à sec	5	5
aux frottements au mouillé	4	4
au dégorgeement	4	4

Les solidités des teintés au lavage, aux frottements et le dégorgeement sont évaluées par des indices allant de 1 à 5:

- 1 : faible (coloration fortement altérée);
- 2 : modérée (coloration assez fortement altérée);
- 3 : assez bonne (insensiblement altérée);
- 4 : bonne (coloration peu altérée),
- 5 : très bonne (coloration inchangée).

les résultats du tableau 11 montrent que les solidités obtenues avec les pâtes moussées sont aussi bonnes que celles des pâtes traditionnelles.

CONCLUSION

Conclusion

La production d'une mousse demande un générateur de mousse de type anionique ou non ionique pour les colorants reactifs.

Le choix a été porté sur le tensio-actif anionique Cottoclarin KD/OK à cause de son moussage plus important.

Les produits auxiliaires (bicarbonate de sodium, urée et ludigol) n'ont pas d'influence significative sur la stabilité de la mousse.

Pour stabiliser la mousse, nous avons préféré le savon à la glycérine car celle-ci a une influence négative sur le moussage.

Afin d'avoir une impression uniforme du tissu, il est indispensable que la pâte moussée ait les mêmes concentrations de colorant et de produits chimiques à n'importe quel moment de travail. Pour cela, il faut que la mousse soit stable et l'écoulement de la phase liquide soit minimal.

La stabilité de la pâte est assurée par l'épaississant et le savon simultanément. Ces deux produits ne peuvent être utilisés séparément; car si le savon assure la stabilité, il ne peut cependant remplacer l'épaississant. Celui-ci, en plus de l'apport de la stabilité à la pâte, garantit les contours nets du dessin à une concentration ne dépassant pas 0,5 % pour assurer une expansion convenable. Si la solution est trop visqueuse, il n'y aura pas de moussage.

La pâte moussée a une viscosité plus faible que celle de la pâte ordinaire à cause de la faible quantité de l'épaississant mise en oeuvre. Ceci doit avoir une influence positive sur le rendement tinctorial et le lavage des tissus imprimés.

L'hydrolyse du colorant réactif est plus faible dans la pâte moussée. Ce qui permet d'avoir un meilleur rendement tinctorial et un lavage plus facile des tissus imprimés.

Les solidités des tissus imprimés par les pâtes moussées sont les mêmes que celles des pâtes ordinaires.

Enfin, le système mousse se réalise sur les imprimeuses actuelles sans aucun investissement nouveau sauf pour les imprimeuses à cadres rotatifs qui nécessitent l'achat d'un applicateur de mousse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Guth Ch. et Menier F.
Expériences pratiques en milieu expansé, Teintex,
N° 6-7, Paris (1981), pp 4.
- [2] Serain H.
l'exprimage à haut rendement, L'industrie textile
N° 1145, Paris (1984), pp 585.
- [3] Donze J.J.
Etat actuel de la technologie des apprêts chimiques,
L'industrie textile, N°1160, novembre, Paris (1985), pp 63
- [4] J.J. Birkerman
Foams, Springer Verlag, Berlin, (1973).
- [5] Chitour C E.
Physico-chimie des surfaces, interfaces liquide- liquide
et gaz-liquide, VOL 1, O.P.U. (1992), pp 165-167.
- [6] Gregorian R.; Balford R.R., Duke M.
Influence of foaming gas of foam stab/textil, res 1, 53,
N° 5, (1983), pp 267 - 270.
- [7] Emschwiller G.
chimie physique , VOL 2, Presses universitaires de
France, (1965), pp 767
- [8] Winnacker K., Kuchler L.,
Substances à activité interfaciale, Eyrolles Paris,
(1968), pp 207-221.

- [9] Sayie J.M.;
L'industrie textile, N° 1107, Paris, janvier (1984),
pp 15 - 19.
- [10] Avrii M.V.;
Foam processing technique part 2, Text. chemist and col.,
56, N° 1, New York, (1981), pp 12 - 26.
- [11] Steffers D.;
International dyer & textil printer, foam printer by the
Stork technique, 8, (1984), pp 15 - 19.
- [12] Srivastava H.;
Colourage, N° 18, Léningrad (1981), pp 3 - 12.
- [13] Donze J.J;
Le point sur l'impression, L'industrie textile N° 1164,
mars Paris (1986), pp 273.
- [14] Donze J.J.
Nouveautés techniques en ennoblissement textile,
L'industrie textile, N° 1162, janvier, Paris, (1986), pp 62.
- [15] Venkatara Rao;
foam printing of cotton with pigment colours , colourage,
New York 31 , N° 17, New York (1984), pp 26 - 27.
- [16] kumar R.;
Foam technologie, Colourage, 31, London (1985), pp 11 - 17.
- [17] Marker A.. Foam technology, Ind. Text. Inst. 93, N° 4 ,
London (1983), pp 91.
- [18] Vekcelbaum R.,
General News of last achievements in field of foam
application, American Dyes report, N° 3, (1985), pp 27-29

- [19] Summer H.H.;
Journal. soc. dyer, New York, (1965), pp 193.
- [20] Kkritchovsky G.E.;
Bases physico-chimiques d'utilisation des colorants réactifs, l'industrie légère, Moscou, (1977), pp 72.
- [21] Beech W.; fibre réactive deyers, Logos press, London, (1970), pp 399
- [22] Vankataraman K.;
The chemistry of synthetic réactive dyers, edited by K.academic press New York, London, Vol.6, (1972), pp 463.
- [23] Summer H.H.,Vickerstaff T.; Mélliand textil bericht, N°42, 10, Bonn (1961), pp 1167
- [24] Ackermann U., Dussy P.;
Mélliand Textil Bericht, N° 42, 10, Bonn,(1961), pp 1161.
- [25] Aspland J., Johnson A.;
Journal society dyestaff and colourist N° 81,11, New York, (1965), pp 477.
- [26] Aspland J., Johnson A.;
Journal society dyestaff and colourist, N° 81, 10, New York, (1965), pp 425.
- [27] Hildebrand , Beckmann W.
Mélliand Textil Bericht, N°45, Bonn,(1964), pp 1138.
- [28] Datyner A., Rys P.
Zollinger U.; Helv. Chem. Acta, London (1949).
- [29] Sohbosser O.;
Bayer farben revue, N° 16, Berne (1968).

- [30] Alckil J.;
Soc. dyers Colourist, 36, New York, (1944), pp 60.
- [31] Merkin A.P. Tauber R.
Miracles fragiles. Moscou chimie, (1983), pp 83 - 84.
- [32] Tichomirov V.K.
Les mousses, theorie et pratique et leur utilisation,
Chimie, Moscou, (1975), pp 263.
- [33] Fibcah D.
Textil praxis international, VOL 37, N° 4, April
Washington (1982), pp 392 et 398.
- [34] Melnikov B N
Blinitchéva J.B, Bases théoriques de technologie de
teinture des fibres textiles, L'industrie légère,
Moscou,(1978), pp 90.
- [35] Kritchevsky G.E,
Bases physico-chimiques d'utilisation des colorants
réactifs, M. L'industrie légère, Paris, (1977), pp 88.
- [36] Gerber H. Ulschofer U,
Journal Society Dyers and Colours, N° 90, New York,
(1974), pp 60 - 66.
- [37] Summer H.H,
Journal Society Dyers and Colours, N°76, New York, (1960),
pp 672.
- [38] Vickerstaff T. —
Procion Dyerstuffs in textil dyeing, I.C.I Dyest. Div.
Leeds, (1962), PP 379

[39] Olterjevskaya N.D,

Influence des conditions de fixation sur l'hydrolyse des colorants réactifs, Technologie de l'industrie textile, N° 1, Moscou, (1979), pp 69.

[40] Kovaleva L.F, Zhukov V.A, Kritchevsky G.E

Diffusion des colorants réactifs de la pâte d'impression dans le substrat cellulosique, Technologie de l'industrie textile, N° 4, Moscou, (1976)

[41] G.E.Kritchevsky, M.V.Kortchaguin, A.V.Senakhov.

Technologie chimique des matières textiles, Legpromirdat, Moscou, (1985), pp 360.

[42] J.L Le Blanc

Rhéologie expérimentale des polymères à l'état fondu. Ed. Cebedoc, Liège, (1974), pp 11-13.

[43] T.G.Fox, S.Gratch et S.Losahek

"Rheology", Vol 1, chapitre 12, Academic Press New York, (1956).

[44] M.Glastra et F.N.Von Lamoen

Teintex, N° 5, (1966), Paris pp 324.

[45] Middleman S.

The flow of high polymere, Interscience, New York. 1968.

[46] Metzner A. et Coll. D., Tram soc. rheol., Colourage, N° 5. New York, (1961), 133.

[47] A.Chwala, V.Anger, C.Chwala,

" Handbuch dertextilfsmittel" Verlay chemic Weinheim, New York. (1977).

[48] G.E Kkritchevsky.

Diffusion et sorption dans les processus de teinture et d'impression. Industrie légère. Moscou. (1981), pp 208

[49] Kissélov A.,

Utilisation des mousses dans les impressions et les apprêts des matières textiles, Informations techniques et scientifiques, N° 3, Moscou, (1988), pp 14.

[50] Saha M.

Foam printing process -A positive approach to energy conservation, Colourage, N° 8.London, (1983), pp 9 -14.

ANNEXES

ANNEXE 1 NORME INTERNATIONNELLE ISO 105 - C04.

SOLIDITÉS DES TEINTES AU LAVAGE.

Appareillage et réactifs:

Linetest: comprend un bain d'eau contenant un arbre tournant qui porte des récipients cylindriques en acier inoxydable. L'ensemble arbre et récipient est animé d'un mouvement de rotation. La température de bain est contrôlée par thermostat pour maintenir la solution d'essai à la température indiquée $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Savon: solution contenant 5 g de savon et 2g de carbonate de sodium par litre d'eau distillée.

Deux tissus témoins, chacun de 10 cm x 4cm, l'un composé du même genre de fibre que le textile à soumettre à l'essai, ou, dans le cas de mélanges, du même genre que la fibre prédominante. Le second composé de la fibre indiquée le tableau des tissus témoins, ou, dans le cas de mélanges, du genre de la deuxième fibre en importance ou d'une fibre spécifiée par ailleurs.

Eprouvette: placer une éprouvette de 10 cm x 4cm entre deux tissus témoins et coudre le long de l'un des petits côtés pour former une éprouvette composée.

Mode opératoire

Placer l'éprouvette composée dans le récipient et ajouter la quantité nécessaire de solution savonneuse, préalablement chauffée à $60 \pm 2^{\circ}\text{C}$, de façon à obtenir un rapport de bain de 50: 1.

Traiter l'éprouvette composée à $60 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durant 30.

Retirer l'éprouvette composée. la rincer deux fois dans l'eau distillée froide et ensuite dans l'eau courante froide du robinet durant 10 min, puis l'exprimer. Ouvrir l'éprouvette

composée en décousant les côtés, à l'exception de l'un des petits côtés, et la sécher en la suspendant à l'air à une température ne dépassant pas 60 °C, de telle manière que les trois parties soient en contact seulement par la couture restante.

Evaluer la dégradation de la coloration de l'éprouvette et le dégorgement sur les tissus témoins avec les échelles de gris.

Tableau Tissus témoins

Si le le premier témoin est	le second doit être
coton	laine
laine	coton
soie	coton
lin	coton
viscose	laine
acétate	viscose
polyamide	laine ou viscose
polyester	laine ou coton
acrylique	laine ou coton

ANNEXE 2: TABLEAUX DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Tableau A1 volumes d'expansion. Cottoclarin KD / OK
à $V = 2775 \text{ S}^{-1}$

concentration Cottoclarin KD/OK [g/l]	volumes d'expansion en ml			
	$\tau = 2 \text{ min}$	$\tau = 3 \text{ min}$	$\tau = 5 \text{ min}$	$\tau = 7 \text{ min}$
0,2	290	340	370	400
0,4	320	370	400	430
0,6	340	380	430	460
0,8	360	390	420	480
1,0	380	410	450	500
1,5	410	430	460	630
2,0	420	440	550	630
2,5	440	450	570	640

Tableau A2 volumes d'expansion. Cottoclarin KD / OK
à $V = 3975 \text{ S}^{-1}$

concentration Cottoclarin KD/OK [g/l]	volumes d'expansion en ml			
	$\tau = 2 \text{ min}$	$\tau = 3 \text{ min}$	$\tau = 5 \text{ min}$	$\tau = 7 \text{ min}$
0,2	430	470	480	490
0,4	500	580	590	610
0,6	550	620	630	630
0,8	590	660	680	690
1,0	630	730	740	750
1,5	650	740	750	750
2,0	680	750	760	760
2,5	690	760	770	780

Tableau A3 Volumes d'expansion Cottoclarin KD / OK
à $V = 4975 \text{ S}^{-1}$

concentration Cottoclarin OK/KD [g/l]	volumes d'expansion en ml			
	$\tau = 2 \text{ min}$	$\tau = 3 \text{ min}$	$\tau = 5 \text{ min}$	$\tau = 7 \text{ min}$
0,2	370	410	430	450
0,4	400	470	490	510
0,6	420	510	520	540
0,8	440	520	530	550
1,0	460	540	560	570
1,5	490	560	580	590
2,0	520	580	600	600
2,5	540	600	610	620

Tableau A4 volumes d'expansion Sandozine NIT
à $V = 2775 \text{ S}^{-1}$

concentration Sandozine NIT [g/l]	volumes d'expansion en ml			
	$\tau = 2 \text{ min}$	$\tau = 3 \text{ min}$	$\tau = 5 \text{ min}$	$\tau = 7 \text{ min}$
0,2	210	210	220	230
0,4	240	290	300	300
0,6	300	430	430	320
0,8	340	450	460	330
1,0	390	480	500	340
1,5	420	500	540	380
2	450	540	550	420
2,5	490	560	570	450

Tableau A5 volumes d'expansion Sandozine NIT.

$$a V = 3975 S^{-1}$$

concentration Sandozine NIT [g/l]	volumes d'expansion en ml			
	$\tau = 2 \text{ min}$	$\tau = 3 \text{ min}$	$\tau = 5 \text{ min}$	$\tau = 7 \text{ min}$
0,2	230	250	250	250
0,4	300	320	340	300
0,6	380	450	460	320
0,8	420	480	500	330
1,0	440	500	520	340
1,5	470	520	540	380
2,0	510	550	570	420
2,5	540	570	580	450

Tableau A6 volumes d'expansion Sandozine NIT

$$a V = 4675 S^{-1}$$

concentration Sandozine NIT [g/l]	volumes d'expansion en g/l a V = 4675 tr / min			
	$\tau = 2 \text{ min}$	$\tau = 3 \text{ min}$	$\tau = 5 \text{ min}$	$\tau = 7 \text{ min}$
0,2	240	250	250	250
0,4	260	280	250	260
0,6	290	310	260	270
0,8	320	350	270	280
1,0	350	350	280	300
1,5	370	370	300	310
2,0	390	390	320	320
2,5	400	410	340	330

Tableau A7 Influence du bicarbonate de sodium sur la formation et la stabilité de la mousse.

volume du liquide écoulé [ml]	temps d'écoulement de la phase liquide de la mousse en fonction de la concentration [min]		
	1 % *	1,5 % *	2 % *
10	0,30	0,40	0,50
20	0,50	1,20	1,30
30	1,00	1,80	2,00
40	1,40	2,60	2,80
50	2,20	3,50	4,00
60	3,00	4,50	5,30
70	3,45	5,50	6,80
80	4,50	7,00	8,20
90	6,00	8,50	9,5
100	7,50	10,00	11,00
110	9,50	12,00	13,00
120	11,00	14,00	15,00
140	12,45	16,00	17,50
160	15,50	18,00	21,00
180	17,00	21,00	24,50
V. exp	740	750	760
R. exp	3,70	3,75	3,80

* : concentration de bicarbonate de sodium

R. exp : rapport d'expansion en ml

V. exp : volume d'expansion

Tableau A8 Influence de l'urée sur la formation
et la stabilité de la mousse

volume du liquide écoulé [ml]	temps d'écoulement de la phase liquide de la mousse en fonction de la concentration [min]				
	2 % *	4 % *	5 % *	6% *	8 % *
10	0,3	0,5	0,5	1,0	1,2
20	0,5	1,3	1,4	2,0	2,3
30	1,0	2,0	2,2	3,0	3,5
40	1,4	2,5	3,0	4,0	4,6
50	2,2	3,5	4,0	5,4	6,0
60	3,0	4,5	5,0	6,5	7,5
70	3,5	5,5	6,2	8,1	9,0
80	5,0	7,0	8,2	10,3	12,5
90	6,5	9,5	11,0	13,5	15,0
100	9,0	12,0	12,5	16,0	18,0
110	11,0	15,0	15,0	19,0	21,0
120	13,0	18,0	18,0	22,0	24,0
140	14,0	21,0	21,0	25,0	27,0
160	16,0	24,0	24,0	28,0	30,0
180	18,0	28,0	27,0	31,0	34,0
V.exp	750	760	760	770	770
R.exp	3,75	3,8	3,80	3,85	3,85

* : concentration de l'urée

V. exp : volume d'expansion en ml

R. exp : rapport d'expansion

Tableau A9 Influence du ludigol sur la formation
et la stabilité de la mousse

volume du liquide, temps écoulé [ml]	d'écoulement de la phase liquide de a mousse en fonction de la concentratin [min]			
	0,5 % *	1 % *	1,5 % *	2 %
	10	0,30	0,40	0,50
20	0,50	1,2	1,30	1,40
30	1	1,80	2	2,30
40	1,40	2,50	2,80	3,30
50	2,20	3,30	4	4,50
60	3	4,10	5,30	6
70	3,50	4,80	6,80	7,30
80	4,40	5,40	8	9
90	5,40	6	9,30	10,30
100	7	7,30	10,50	12
120	8,50	9	12,50	14
140	10,50	11	14	16
160	12,50	13	16,50	18
180	15,50	16	20	22
V .exp	740	750	750	760
R .exp	3,70	3,75	3,75	3,80

* :concentration du ludigol

V .exp :volume d'expansion en ml

R :rapport d'expansion

Tableau A10 Influence de la glycérine sur la formation et la stabilité de la mousse

volume du liquide écoulé [ml]	temps d'écoulement de la phase liquide de la mousse en fonction de la concentration [min]				
	4 % *	4,5 % *	5 % *	5,5 % *	6 % *
10	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
20	1,5	1,6	2,0	2,0	2,0
30	2,0	2,2	2,5	2,6	2,9
40	2,6	2,9	3,0	3,0	3,2
50	3,3	3,4	3,5	3,8	4,0
60	3,9	4,0	4,2	4,5	5,0
70	4,5	5,0	5,3	5,5	6,0
80	5,2	6,0	6,3	6,5	7,0
90	6,0	7,0	7,3	7,5	8,5
100	6,4	8,0	8,5	9,0	10,0
120	7,3	9,2	10,0	10,5	11,5
140	8,5	10,5	11,5	12,0	13,0
160	9,5	12,0	13,0	13,5	14,6
180	11,0	13,5	14,5	15,0	16,2
V. exp	650	650	650	650	650
R. exp	3,25	3,25	3,25	3,25	3,25

* : concentration de la glycérine

V.exp : volume d'expansion en ml

R.exp : rapport d'expansion

Tableau A11 Influence du savon sur la formation et la stabilité de la mousse

volume du liquide écoulé [ml]	temps d'écoulement de la phase liquide de la mousse en fonction de la concentration [min]					
	0,25 % *	0,5 % *	1 % *	1,5 % *	2 % *	2,5 % *
	10	0,45	1,5	5,5	12,0	22,0
20	1,40	3,0	6,5	22,0	55,0	S
30	2,20	4,2	10,0	35,0	95,0	S
40	3,00	6,3	15,0	54,0	150,0	S
50	4,30	9,0	22,0	70,0	240,0	S
60	6,00	13,0	30,0	95,0	350,0	S
70	8,20	16,0	39,0	130,0	550,0	S
80	10,50	22,0	50,0	160,0		S
90	13,00	27,0	61,0	200,0		S
100	17,00	35,0	75,0	270,0		S
120	21,00	43,0	90,0	350,0		S
140	26,00	51,0	110,0	440,0		S
160	32,00	60,0	150,0	540,0		S
180	40,00	73,0	200,0	640,0		S
V. exp	800	830	860	700	420	300
R. exp	4	4,15	4,3	3,5	2,1	1,5

* : concentration de savon

V.exp : volume d'expansion en ml

R.exp : rapport d'expansion

S : stable plus de deux jours

Tableau A12 influence de carboxyméthylcellulose sur la formation et la stabilité de la mousse

volume du liquide écoulé [ml]	temps d'écoulement de la phase liquide de la mousse en fonction de la concentration [min]					
	0,25 % *	0,5 % *	1 % *	1,5 % *	2 % *	2,5 % *
10	2,0	3,0	5,0	8,0	10	S
20	3,0	5,5	8,0	11,0	15	S
30	4,5	8,4	12,0	17,0	25	S
40	5,9	11,0	16,0	21,0	42	S
50	7,7	14,0	20,0	25,0	59	S
60	10,0	17,0	25,0	29,0	76	S
70	12,9	24,0	29,0	35,0	96	S
80	16,5	27,0	35,0	42,0	116	S
90	22,5	32,0	41,0	49,0	140	S
100	28,0	37,0	48,0	57,0	190	S
110	33,0	42,0	57,0	67,0	250	S
120	37,0	47,0	68,0	80,0	320	S
140	42,0	55,0	80,0	91,0	400	S
150	50,0	64,0	93,0	105,0	520	S
180	60,0	71,0	108,0	121,0	680	S
V. exp	700	670	570	450	350	250
R. exp	3,5	3,35	2,85	2,25	1,75	1,25

* : concentration de la carboxyméthylecellulose

V : volume d'expansion en ml

R. exp : rapport d'expansion

S : stable pendant plus de deux jours

Tableau A13 Influence de l'alginate de sodium sur la formation et la stabilité de la mousse

volume du liquide écoulé [ml]	temps d'écoulement de la phase liquide de la mousse en fonction de la concentration [min]					
	0,25 % *	0,5 % *	1 % *	1,5 % *	2 % *	2,5 % *
10	3,0	5,0	8,0	15,0	S	-
20	4,5	9,0	11,0	25,0	S	-
30	8,0	13,0	17,0	45,0	S	-
40	12,0	17,0	22,0	65,0	S	-
50	16,0	21,0	26,0	90,0	S	-
60	20,0	25,0	30,0	120,0	S	-
70	23,0	29,0	38,0	160,0	S	-
80	27,0	33,0	45,0	200,0	S	-
90	31,0	37,0	52,0	240,0	S	-
100	36,0	41,0	60,0	300,0	S	-
110	40,0	50,0	80,0	400,0	S	-
120	45,0	57,0	92,0	520,0	S	-
140	52,0	68,0	102,0		S	-
160	60,0	80,0	115,0		S	-
180	70,0	90,0	130,0		S	-
V exp	680	600	540	340	250	200
R exp	3,4	3,0	2,7	1,7	1,25	-

* : concentration d'alginate de sodium

V.exp : volume d'expansion en ml

R.exp : rapport d'expansion

S : stable pendant plus de deux jours

ANNEXE 3 PROGRAMME DE CALCUL DES COEFFICIENTS N

```

10 CLS
20 OPTION BASE 1
30 DIM A(3,3)
40 INPUT "donnez le nombre de graphes:";N
50 FOR T=1 TO N
60 READ AS
70 PRINT
80 INPUT "YO=";YO
90 IF YO<>0 THEN GOTO 350
100 REM CALCUL DES COEFFICIENTS POUR YO=0
110 REM INTRODUCTION DES VALEURS Y ET X
120 FOR I=1 TO 3
130 READ A(I,1)
140 READ A(I,2)
150 NEXT I
160 REM CALCUL DU NUMERATEUR/DENOMINATEUR:n
170 S=0:S1=0:S3=0:S4=0
180 FOR I=1 TO 3
190 S=S+(LOG(A(I,1))*LOG(A(I,2)))
200 S1=S1+LOG(A(I,2))
210 S3=S3+LOG(A(I,1))
220 S4=S4+(LOG(A(I,2)))^2
230 NEXT I
240 N=((3*S)-(S1*S3))/((3*S4)-(S1^2))
250 PRINT
260 PRINT AS
270 PRINT"n= ";N
280 REM CALCUL DU NUMERATEUR/DENOMINATEUR:k1
290 K1=((S4*S3)-(S1*S))/((3*S4)-(S1^2))
300 K=10^K1
310 PRINT"k= ";K
320 PRINT USING"####.#####";K
330 GOTO 650
340 REM CALCUL DES COEFFICIENTS POUR YO<>0
350 FOR I=1 TO 3
360 READ A(I,1)
370 READ A(I,2)
380 NEXT I
390 S=0:S1=0:S3=0:S4=0
400 FOR I=1 TO 2
410 S=S+(LOG(A(I,1))*LOG(A(I,2)))
420 S1=S1+LOG(A(I,2))
430 S3=S3+LOG(A(I,1))
440 S4=S4+(LOG(A(I,2)))^2
450 NEXT I
460 REM CALCUL DU NUMERATEUR/DENOMINATEUR:n
470 P=LOG(YO)
480 A11=3*(S-S1^P)
490 A12=(S3-3*P)*S1
500 A2=3*S4-S1^2
510 N=(A11-A12)/A2
520 PRINT
530 PRINT AS

```

```
540 PRINT "n= ";N
550 REM CALCUL DU NUMERATEUR/DEMINATEUR:B1
560 REM
570 P2=S4*(S3-3*P)
580 P3=S1*(S-P*S1)
590 P4=P2-P3
600 A2=3*S4-S1^2
610 B1=P4/A2
620 K=10^B1
630 PRINT"k= ";K
640 PRINT USING"####.#####";K
650 NEXT T
660 DATA "exposant"
670 DATA 13.568,106,26.288,424,16.68,141
675 DATA "exposant"
680 DATA 17.22,106,29.68,424,20.8,141
685 DATA "exposant"
690 DATA 18.232,106,30.528,424,22,141
695 DATA "exposant"
700 DATA 23.744,106,33.92,424,27.90,141
```