N° d'Ordre : 8851

Année 2000

50376.

2000 -

461

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE I

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I Spécialité : INSTRUMENTATION ET ANALYSES AVANCEES

présentée et soutenue publiquement

par

Mathilde CASETTA Ingénieur ENSAIT

le 11 décembre 2000

Procédé de teinture du polyester par les colorants dispersés : étude physico-chimique et modélisation



Directeur de thèse : M. Claude CAZE

JURY : MM.

A. RACHID E. SAATDJIAN C. CAZE V. KONCAR C. VASSEUR P. VIALLIER-RAYNARD Rapporteur Rapporteur Directeur de thèse Codirecteur Examinateur Examinateur

REMERCIEMENTS

Ce travail retrace trois années de recherche au sein du laboratoire de GEnie et Matériaux TEXtiles (GE.M.TEX) situé à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (E.N.S.A.I.T). Il a été réalisé sous la direction de Monsieur Claude CAZE, Professeur à l'ENSAIT, que je tiens à remercier pour ses remarques et conseils avisés ainsi que pour avoir accepté de superviser une thèse pluridisciplinaire.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Vladan KONCAR, codirecteur de mes travaux de recherche et Maître de Conférences à l'ENSAIT, pour avoir très quotidiennement suivi ce travail et s'être efforcé de comprendre tous les aspects physicochimiques du sujet. Je le remercie tout particulièrement pour le temps passé à me faire partager ses connaissances et pour le soutien qu'il m'a apporté.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Ahmed RACHID, Professeur à l'Université de Picardie Jules Verne pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter au jugement de ce travail en acceptant d'être l'un de mes rapporteurs.

Je remercie Monsieur Esteban SAATDJIAN, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (E.N.S.I.C), qui me fait l'honneur de juger ce travail en tant que rapporteur.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Christian VASSEUR, Professeur à l'Université de Lille I, et Monsieur Pierre VIALLIER RAYNARD, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Textiles de Mulhouse (E.N.S.I.T.M), pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je souhaite tout particulièrement remercier le personnel de l'ENSAIT, enseignants, techniciens, agents mais aussi les membres du GEMTEX et les stagiaires pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Enfin, j'adresse un grand merci à mes proches, parents et amis pour m'avoir constamment encouragée et soutenue.

SOMMAIRE

GLOSSAIRE	7
LEXIQUE	9
INTRODUCTION GENERALE	13
PREMIERE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
Chapitre I-1 : LE POLYESTER	17
I-1.1 Composition chimique	18
I-1.2 Processus de fabrication	19
I-1.3 Structure du PET	20
I-1.3.1 Structure chimique	20
I-1.3.2 Structure interne du PET	21
I-1.4 Propriétés du PET	23
I-1.4.1 Propriétés chimiques	24
I-1.4.2 Propriétés thermiques	
I-1.4.3 Autres propriétés (mécaniques, physiques,)	25
I-1.5 Les oligomères	25
Chapitre I-2 : LES COLORANTS DISPERSES	27
I-2.1 Structure chimique	27
I-2.2 Propriétés physiques	29
I-2.2.1 Solubilité du colorant	
I-2.2.2 Taille des particules	29
I-2.2.3 Fabrication du colorant	29
I-2.3 Les dispersants	30
I-2.3.1 Rôle des dispersants	30
I-2.3.2 Interaction des dispersants avec les colorants	
I-2.4 Stabilité des dispersions de colorant	32
Chapitre I-3 : TEINTURE DES FIBRES DE POLYESTER	35
I-3.1 Procédés de teinture des fibres de polyester	
I-3.1.1 Teinture à basse température en présence d'auxiliaires de teinture	
I-3.1.2 Teinture à haute température	38
I-3.1.3 Teinture en continu par thermofixation	
I-3.2 Etat d'équilibre : Isothermes et aspects thermodynamiques	40
I-3.2.1 Êquilibre de teinture	41
I-3.2.2 Isothermes	41
I-3.2.3 Aspects thermodynamiques	46
I-3.3 Vitesse de teinture	50
I-3.3.1 Temps de demi-teinture	
I-3.3.2 Influence des conditions de teinture sur la vitesse	

Chapitre I-4 : DESCRIPTION DES DIFFERENTES ETAPES INTERVENA	NT DANS
LE PROCESSUS DE TEINTURE	55
I-4.1 Processus de dissolution du colorant	56
I-4.2 Adsorption	58
I-4.3 Diffusion	58
I-4.3.1 Modèles théoriques de diffusion	58
I-4.3.2 Expression du coefficient de diffusion D	64
I-4.3.3 Détermination du coefficient de diffusion	67
I-4.3.4 Couches de séparation lors de la diffusion	68
I-4.3.5 Dépendance des coefficients de diffusion par rapport à la conce	entration 70
I-4.3.6 Influence de la température sur le coefficient de diffusion	
Chapitre I-5 : CINETIQUE DE TEINTURE - MODELES DE DIFFUSION	75
I-5.1 Modèles basés sur l'expression du coefficient de diffusion	75
I-5.1.1 Systèmes de teinture	76
I-5.1.2 Equations de diffusion	
I-5.1.3 Approximations de Shibusawa	
I-5.1.4 Autres approximations des équations de diffusion	
I-5.1.5 Expression du coefficient de diffusion	85
I-5.2 Modèles de teinture basés sur les cinétiques de réaction	87
I-5.2.1 Equation parabolique	
I-5.2.2 Equation du premier ordre et forme exponentielle	87
I-5.2.3 Equation de Vickerstaff	
I-5.2.4 Equation de Cegarra-Puente	
I-5.2.5 Equation de Cegarra-Puente modifiée	89
I-5.2.6 Equation de Mc Gregor	89
I-5.2.7 Equation de Rais	89
I-5.2.8 Equation de Hirasawa & Matsumura	90
I-5.2.9 Equation d'Etters et Urbanik	90
I-5.3 Relation entre le coefficient de diffusion et la constante de vitesse	
I-5.4 Autres modèles : cinétique de teinture non isotherme	
I-5.4.1 Etude de Popescu	
1-5.4.2 Etude de Cleve et al	
I-5.5 Comparaison des différents types de modèles	
Chapitre I-6 : MODELISATION ET IDENTIFICATION	94
I-6.1 La modélisation	94
I-6.2 L'identification par l'optimisation paramétrique	96
I-6.2.1 Méthodes déterministes	
I-6.2.2 Méthodes non-déterministes	
I-6.3 Méthode des algorithmes génétiques	
I-6.3.1 Définition et Terminologie	
I-6.3.2 Fonctionnement des Algorithmes Génétiques	
I-6.3.3 Représentation de la Solution	100
I-6.3.4 Fonction de Sélection	101
I-6.3.5 Opérateurs Génétiques	103
I-6.3.6 Initialisation, Arrêt et Fonctions d'Evaluation	

DEUXIEME PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre II-1 : METHODES DE CARACTERISATION	108
II-1.1 Teinture	
II-1.2 Colorimétrie	110
II-1.2.1 Introduction à la colorimétrie : loi de Beer-Lambert	110
II-1.2.2 Spectrophotomètre UNICAM UV4	111
II-1.2.3 Spectrophotomètre SF600 PLUS	112
II-1.3 Fibre de PET	115
II-1.3.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	115
II-1.3.2 Tests mécaniques statiques	115
II-1.4 Granulomètre	116
Chapitre II-2 : ETUDE COLORIMETRIQUE PRELIMINAIRE SUR DES	
DISPERSIONS DE COLORANT	118
II-2.1 Introduction	118
II-2.2 Conditions opératoires	118
II-2.3 Etude de la stabilité de dispersions de colorant	119
II-2.3.1 Etude de l'influence de la température sur les résultats coloriméti	iques
UL 2 3 2 Etudo de la stabilitá das disparsions de colorant au cours du terre	122
II 2 4 Etude de l'influence des produits surilisines sur le colorin du cours du temp	5 1 4 4
dispersions de colorant	123
II-2.5 Etude de dispersions de colorants de différentes classes chimiques	
II-2.6 Conclusions	127
Chapitre II-3 : ETUDE COLORIMETRIQUE SUR DES DISPERSIONS DE	4.00
COLORANT CONTENANT DE LA DMF	
II-3.1 Introduction	
II-3.2 Conditions opératoires	129
II-3.3 Détermination de la quantité minimale de DMF à ajouter à la dispersi	on pour
dissoudre entièrement le colorant	
II-3.3.1 Mode opératoire	
II-3.3.2 Resultas obtenus	
11-3.3.3 Interpretation des resultats	
11-3.4 Etude de la stabilité du colorant disperse solubilisé au cours du temps	134
II-3.5 Etude de la stabilité de chacun des colorants à la température	
II-3.5.1 Mode opératoire	
II-3.5.2 Resultats	13/
11-5.5.5 Interpretation des resultais	
II-3.6 Conclusions	140
Chapitre II-4 : DETERMINATION DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX	
NECESSAIRES POUR LA MODELISATION	
II-4.1 Introduction	142
II-4.2 Caractérisation du polyester utilisé	142
II-4.2.1 Détermination du rayon de la fibre	143

II-4.2.2 Résultats obtenus en analyse calorimétrique différentielle (DSC)	144
II-4.2.3 Détermination des caractéristiques mécaniques du fil	146
II-4.3 Caractérisation du colorant Bleu Dispersé 56	146
II-4.3.1 Détermination de la taille des particules	146
II-4.3.2 Détermination du coefficient d'absorption molaire de la loi de Beer	'-
Lambert pour le colorant Bleu Dispersé 56	147
II-4.4 Détermination du coefficient de partage K_{∞} et de la solubilité de saturati	ion du
colorant C _{sat}	149
II-4.4.1 Rappels théoriques	150
II-4.4.2 Conditions de teinture	151
II-4.4.3 Détermination de la quantité de colorant dans les fibres	152
II-4.4.4 Isothermes obtenus à 130°C	156
II-4.4.5 Valeurs des paramètres expérimentaux	158
II-4.5 Conclusions	159
apitre II-5 : MODELISATION DU PROCESSUS DE TEINTURE	160
II-5.1 Introduction	160
II-5.2 Expériences de teinture du PET	162
II-5.2.1 Procédure expérimentale	162
II-5.2.2 Précautions prises lors des expériences	163
II-5.2.3 Obtention et mode d'exploitation des valeurs expérimentales	163
II-5.2.4 Mode d'obtention des valeurs nécessaires pour la modélisation	165
II-5.3 Calcul du coefficient de diffusion $D_{\rm f}$	166
II-5.3.1 Limites des modèles existants	166
II-5.3.2 Rappels	167
II-5.3.3 Conditions de calcul de D _f	168
II-5.3.4 Paramètres expérimentaux	171
II-5.3.5 Détermination du type de bain rencontré	172
II-5.3.6 Courbes obtenues donnant l'évolution de D en fonction du temps	174
II-5.4 Modélisation de D_f en fonction des paramètres expérimentaux	177
II-5.4.1 La modélisation	177
II-5.4.2 Modèle continu	177
II-5.4.3 Modèle échantillonné	179
II-5.4.4 Courbes obtenues	180
II-5.5 Identification	183
II-5.5.1 Conditions choisies pour l'optimisation	<i>183</i>
II-5.5.2 Résultats de l'identification	189
II-5.6 Analyse paramétrique	191
II-5.6.1 Détermination des équations	191
II-5.6.2 Dépendance des paramètres par rapport à la concentration	193
II-5.6.3 Dépendance des paramètres par rapport à la température	195
II-5.6.4 Résultats de la modélisation	196
II-5.7 Discussion	197
II-5.7.1 Concernant les courbes de $D = f(t)$	197
II-5.7.2 Concernant les paramètres correspondant aux chromosomes P_i et P	' _f 197
II-5.7.3 Evolution de D par rapport à la concentration en colorant dans la f	ìbre
	198
IL-5.8 Conclusions at perspectives	. 200

CONCLUSION GENERALE	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	205

ANNEXES

Annexe 1 : Domaines d'application des fibres de polyester	214
Annexe 2 : Stabilité du polyester vis-à-vis de différents produits chimiques	216
Annexe 3 : Influence de la température sur des dispersions de colorant (sans DMF)	218
Annexe 4 : Stabilité des dispersions de colorant (sans DMF) au cours du temps	220
Annexe 5: Influence des produits auxiliaires sur des dispersions de colorant (sans D	MF)221
Annexe 6 : Formules chimiques des différents colorants étudiés	225
Annexe 7 : Spectres de dispersions de colorants de différentes classes chimiques	226
Annexe 8 : Détermination de la quantité de DMF	228
Annexe 9 : Etude de la stabilité du colorant solubilisé dans la DMF au cours du temps	s 229
Annexe 10 : Influence de la température sur des dispersions de colorant (avec DMF)	230
Annexe 11 : Méthode d'Etters	231
Annexe 12 : Courbes D _f = f(t) pour toutes les concentrations à 130°C	233
Annexe 13 : Courbes D _f = f(t) pour toutes les concentrations à 120°C	236
Annexe 14 : Courbes $D_f = f(t)$ pour une concentration initiale en colorant de 4%	239

GLOSSAIRE

Pour faciliter la tâche du lecteur, nous avons répertorié dans la liste jointe l'ensemble des symboles et abréviations utilisés pour désigner les produits chimiques, les caractéristiques se rapportant aux propriétés des colorants ou des matériaux ainsi que les paramètres employés lors de la modélisation.

Produits chimiques

AT	acide téréphtalique
EG	éthylène glycol
TDM	téréphtalate de diméthyle
PET	poly(éthylène téréphtalate) ou téréphtalate d'éthylène glycol
DMF	diméthylformamide

Symboles romains		
A	absorbance des solutions colorées	
a_f, b_f, c_f, d_f	paramètres du bain fini	
a_i, b_i, c_i, d_i	paramètres du bain infini	
a_T	facteur de translation de l'équation WLF	
C_b	concentration en colorant dans le bain	
C_f	concentration en colorant dans la fibre	
C_{sat}	solubilité de saturation du colorant	
C_{0}	concentration initiale en colorant	
C_{∞}	concentration en colorant à l'équilibre	
D_{app}	coefficient de diffusion apparent	
D_f	coefficient de diffusion dans la fibre (cm ² .s ⁻¹)	
\widetilde{D}	coefficient de diffusion modélisé	
E	énergie d'activation (J.mol ⁻¹)	
E_{∞}	épuisement du bain à l'équilibre	
J_0	fonction de Bessel du premier ordre	
J_1	fonction de Bessel du second ordre	
k	constante de vitesse	
K_∞	coefficient de partage du colorant entre le bain et la fibre	
M_t	quantité de colorant se trouvant sur la fibre au temps t	
M_{∞}	quantité de colorant se trouvant sur la fibre à l'équilibre	
Р	taille de la population	
P_f	chromosome correspondant au bain fini	
P_i	chromosome correspondant au bain infini	
q	probabilité de sélection du meilleur individu	
Q	rapport de bain (RdB)	
q_n	racines positives et non nulles de : $\alpha q_n J_0(q_n) + 2 J_1(q_n) = 0$	
r	rayon de la fibre (cm)	
	constante des gaz (= $8,314 \text{ J.mol}^{-1}$.K ⁻¹)	

7

t t1/2	temps de teinture (secondes) temps de demi-teinture
t_f	temps de fin de teinture
t_t	temps de transition
T_f	température de fusion
$\check{T_g}$	température de transition vitreuse

Symboles grecs

α	valeur définie par α = Q / K_{∞}
β _n	racines de la fonction de Bessel du premier ordre
$\Delta\mu^{\circ}$	affinité (différence de potentiel chimique)
ΔH°	enthalpie de teinture
ΔS°	entropie de teinture
$\mathbf{\phi}_0$	fréquence de saut
δ	distance de saut
θ	volume des pores
τ	facteur de "tortuosité" du réseau de pores
ΔH_H	changement d'enthalpie nécessaire pour créer un espace
$\delta_{\rm D}$	épaisseur de la couche mitoyenne de diffusion

Abréviations

WLF	Williams, Landel et Ferry
AG	Algorithmes Génétiques

LEXIQUE

Activité (au sens chimique) : Produit de la concentration moléculaire d'un corps dissous par un facteur de correction dénommé coefficient d'activité. Celui-ci devient égal à l'unité pour les dilutions infinies.

Adsorption : Rétention de gaz, de liquides ou de corps solides à la surface des fibres, des fils et des étoffes ou à la surface de n'importe quel matériau.

Affinité : Attraction, tendance de deux éléments ou de deux substances à s'unir ou se combiner, tels que les colorants avec les fibres.

Agglomération : Regroupement de particules qui se touchent uniquement au niveau de leurs angles ou de leurs coins, ce qui forme une structure plus lâche que les agrégats.

Agrégation : Regroupement de particules attachées par les faces des cristaux.

Amorphe : On dit qu'un polymère est amorphe lorsqu'il n'y a pas d'arrangement ordonné de ses molécules. Les polymères sont amorphes quand leurs chaînes sont emmêlées dans tous les sens.

Coefficient de diffusion : C'est une grandeur qui permet de mesurer les propriétés diffusantes du colorant et la perméabilité de la fibre. Il est numériquement égal à la quantité de colorant qui diffuse à travers une surface unitaire de la fibre sous un gradient de concentration unitaire et par unité de temps. Dans le cas de la teinture, il mesure la rapidité de mouvement d'une molécule de colorant à travers la fibre.

Colorant : Produit fortement coloré qui peut être fixé sur un substrat de diverses façons. Une molécule de matière colorée contient au moins un groupe chromophore. Elle devient colorante par les groupes auxochromes qui intensifient la couleur.

Concentration micellaire critique (CMC) : Concentration à partir de laquelle la formation de micelles se produit.

Cristallinité / cristaux : Un cristal est un ensemble de molécules arrangées dans un ordre bien précis, ces molécules sont ordonnées.

Désorption : C'est le phénomène inverse de l'adsorption.

Dispersion : Système composé de particules finement divisées et du liquide dans lequel elles sont réparties.

Ensimage : Lubrifiant appliqué sur les fibres pour éviter qu'elles ne soient endommagées au cours des opérations textiles, ou sur des fils à tricoter afin de les rendre plus souples.

Lexique

Estérification : Procédé chimique par lequel un acide se combine avec un alcool pour former un ester.

 $RCOOH + R'OH \implies ROOR' + H_2O$

Fibrille : Elément fin, semblable à un fil dans une fibre synthétique ou naturelle.

Fonction de Bessel : On appelle fonction de Bessel d'ordre *n* toute fonction $y = J_n(x)$ satisfaisant à l'équation différentielle suivante :

$$x^{2}\frac{\partial^{2} y}{\partial x^{2}} + x\frac{\partial y}{\partial x} + (x^{2} - n^{2})y = 0$$

Une solution de cette équation différentielle est :

$$J_{n}(x) = \left(\frac{x}{2}\right)^{n} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^{k}}{k! \Gamma(n+k+1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2k}$$

Une représentation graphique de différentes fonctions de Bessel est donnée cidessous :



Hydrophobe : Se dit de molécules présentant une certaine répulsion vis-à-vis des molécules d'eau (contraire = hydrophile).

Hygroscopicité : Capacité à absorber l'humidité de l'atmosphère. Toutes les fibres possèdent cette propriété à des degrés différents.

Micelle : Association de molécules possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Les micelles sont globalement de forme sphérique (voir (a) sur la figure ci-dessous) ; mais à des concentrations plus élevées et dans des conditions adéquates, les micelles sphériques peuvent adopter d'autres formes (voir figure ci-dessous).

- (a) sphérique
- (b) en forme de disque
- (c) cylindrique
- (d) lamellaire
- (e) en forme de vésicule sphérique



Différentes formes de structure micellaire

Oléophile : Se dit d'une substance ayant une forte affinité pour les huiles.

Rapport de bain (RdB) : Rapport entre le volume de bain (en litres) et la quantité de matière textile (en kg).

Solubilité de saturation : La solubilité de saturation d'un colorant dispersé dans l'eau à une température donnée peut être définie comme la quantité maximale de colorant pur donnant une seule phase homogène quand elle est dissoute dans un volume donné d'eau. Le terme 'solubilité de saturation' implique donc que tout ajout supplémentaire de colorant ne sera pas dissous et constituera une phase solide indépendante.

Sorption : Désigne parfois l'ensemble de l'absorption et de l'adsorption.

Stochastique : Qui relève du hasard, aléatoire.

Substantivité : Attraction entre un substrat et un colorant ou d'autres substances dans des conditions pour lesquelles ces substances sont extraites du milieu d'application par le substrat.

Teinture : Procédé de coloration de fibres, fils ou étoffes à l'aide de colorants naturels ou synthétiques.

Tensioactif : Agent soluble ou pouvant se disperser dans un liquide, qui réduit la tension de surface du liquide.

Tex : Unité de masse linéique qui est égale au poids en grammes d'une longueur de 1000 mètres de fil.

Thermoplastique : Se dit d'un matériau qui a la propriété de se ramollir sous l'action de la chaleur (qui peut donc être moulé et mis en forme une fois chauffé).

Titre d'un fil : Mesure relative à la finesse des fils. Deux catégories de systèmes sont employées :

- le système de titrage direct qui est la masse de fil par unité de longueur.
- le système de numérotage indirect qui est la longueur de fil par unité de masse.

Transestérification : La réaction de transestérification est une réaction au cours de laquelle les esters peuvent être transformés en d'autres esters, par chauffage avec un excès d'alcool différent en milieu acide. Dans la fabrication des polyesters à partir du téréphtalate de diméthyle et de l'éthylène glycol, c'est le procédé de remplacement des groupes méthyles par l'éthylène glycol :



Transition vitreuse : La température de transition vitreuse est la température à laquelle le polymère passe d'un état dur et fragile à un état mou et souple.

Véhiculeur : Produit ajouté à un bain de teinture permettant d'augmenter la vitesse de teinture et la pénétration du colorant dans les fibres synthétiques (en particulier le polyester, le triacétate et les chlorofibres) dans le cas d'une teinture dont la température n'excède pas 100°C.

INTRODUCTION GENERALE

Face à la mondialisation du marché textile, l'industrie doit évoluer constamment pour pouvoir être compétitive. Les principaux changements viennent du choix plus diversifié qui est offert aux consommateurs qui deviennent donc plus exigeants. En ce qui concerne le secteur de l'ennoblissement, la tolérance au niveau des nuances est plus étroite, les délais de production sont plus courts et la qualité doit être meilleure. En même temps, les prix des produits ont diminué.

Dans le domaine de la teinture, les principales difficultés rencontrées viennent de la non conformité des produits, qui est due à des teintures défectueuses ou non uniformes. En pratique, ces problèmes peuvent conduire à un certain nombre d'étapes supplémentaires. En effet, il n'est pas rare qu'une teinture défectueuse aboutisse à un voire plusieurs rajouts ou reprises de nuance avant acceptation. Si les marchandises sont très mal unies ou si la nuance est très mauvaise, on décide souvent de les reteindre en noir. L'influence de ces corrections de teinture sur le coût, le temps de fabrication et donc sur la productivité dans le cas de la teinture du polyester est très importante. Ceci a été démontré dans l'étude effectuée par Cunningham [1] (*Figures 1* et 2).



Figure 1 : Influence de la non conformité sur le coût de fabrication

Figure 2 : Influence de la non conformité sur le temps de fabrication

*RFT = Right First Time = échantillon conforme dès la 1^{ère} teinture

La nécessité de posséder des systèmes de surveillance et de contrôle automatique est donc évidente afin d'optimiser la production, d'améliorer la qualité du produit et de détecter les éventuelles erreurs pendant les processus de teinture. Toutefois, le contrôle automatique des procédés de teinture se développe très lentement et ceci, pour de multiples raisons.

Tout d'abord, en raison de la complexité des processus de teinture, il est difficile de développer des modèles qui prennent en compte les nombreux facteurs qui influent sur le résultat final. La modélisation est très souvent fastidieuse et nécessite généralement la réalisation d'un très grand nombre d'expériences pour aboutir à un modèle fiable. De plus, le comportement dynamique des processus de teinture n'est pas linéaire et il n'est donc pas évident de trouver des modèles appropriés.

Ensuite, il n'existe aucun instrument fiable et bon marché qui permette un contrôle en temps réel de la teinture. La plupart des paramètres qui interviennent dans les modèles ne sont pas faciles à déterminer et on ne peut avoir accès à certaines valeurs que par des analyses en laboratoire. Ainsi, l'un des paramètres les plus importants qui est la concentration en colorant dans la matière textile ne peut être mesuré directement en temps réel pendant la teinture. Il n'est donc pas aisé d'étudier ces procédés.

Notre travail de recherche consiste à établir un modèle qui décrive le procédé de teinture du polyester à haute température avec les colorants dispersés.

Pourquoi avoir choisi le polyester?

Premièrement, le polyester est la deuxième fibre textile la plus produite dans le monde et également celle qui a connu et connaît encore l'expansion la plus rapide.

Ensuite, les résultats obtenus au niveau industriel montrent que les taux de réussite teinture ne sont souvent pas élevés sur le polyester, particulièrement en raison d'un problème de reproductibilité de nuance.

De plus, de nombreuses études ont été réalisées concernant le coton et en particulier la teinture avec les colorants réactifs ou les colorants directs afin d'optimiser ces processus pour aider au contrôle des coloris obtenus sur fibres cellulosiques. En revanche, le polyester a fait l'objet de peu d'études.

L'objet de cette thèse est d'apporter des éléments supplémentaires pour la compréhension des mécanismes de teinture. L'apport de ce travail réside dans la mise au point d'un nouveau modèle décrivant le procédé de teinture à haute température et prenant en compte l'influence des paramètres expérimentaux que sont la température et la concentration initiale en colorant sur le processus de diffusion.

En réalité, cette étude rentre dans le cadre d'un projet plus ambitieux à savoir la commande en temps réel du processus de teinture qui soit applicable au niveau industriel.

Une thèse précédente réalisée dans notre laboratoire par M. A. Koubaa [2] a consisté en la mise au point d'une commande prédictive qui a été implantée sur un autoclave de teinture afin de contrôler son pilotage en temps réel.

L'objectif final de notre projet consiste en la réalisation d'une teinture virtuelle c'està-dire la simulation par ordinateur du processus de teinture à haute température, quelles que soient la conduite de température et la concentration initialement définies.

Notre travail a commencé par une recherche bibliographique approfondie qui a permis de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la teinture du polyester avec les colorants dispersés. Une recherche concernant les modèles cinétiques existants a été effectuée, que ce soient les modèles de diffusion ou les modèles fondés sur les cinétiques de réaction, afin d'être en mesure de sélectionner le modèle optimal qui va servir de base à notre procédure de modélisation du procédé de teinture à haute température. En effet, aucun modèle existant ne permet de prendre en compte tous les paramètres expérimentaux et en particulier les variations de température lors de la teinture. Or, la température est la variable la plus importante dans la mesure où elle influe sur la vitesse d'épuisement et sur l'épuisement final du bain.

Le chapitre suivant décrit les différentes méthodes expérimentales auxquelles nous avons fait appel pour réaliser nos essais.

Notre modélisation étant basée sur les résultats obtenus lors de l'expérimentation, il faut pouvoir être certains de maîtriser au maximum les différents paramètres qui interviennent et qui influencent la teinture.

Ainsi, avant de commencer les expériences de teinture, il a d'abord été nécessaire de se préoccuper d'un problème déterminant qui est lié à l'utilisation des colorants dispersés : l'instabilité des dispersions de colorants au cours du procédé de teinture du polyester à haute température. L'étude de l'influence des différents paramètres expérimentaux (temps, température, produits auxiliaires,...) sur la stabilité des dispersions a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes de déstabilisation et ainsi de sélectionner un colorant présentant des propriétés adaptées à une teinture à haute température.

Cette étude expérimentale s'est poursuivie par la détermination de grandeurs caractéristiques du polyester utilisé, de l'interaction colorant fibre ainsi que des lois permettant de calculer l'évolution de l'épuisement du bain au cours du temps. Tous ces paramètres sont indispensables à la modélisation dans la mesure où ils interviennent soit directement dans le modèle de base utilisé, soit parce qu'ils permettent de déterminer les valeurs expérimentales qui vont servir à l'obtention du modèle final.

Enfin, les teintures ont été réalisées et les résultats obtenus ont permis de réaliser la modélisation.

L'étude approfondie des courbes expérimentales obtenues ainsi que la prise en compte des modèles de diffusion déjà existants a permis d'établir les modèles mathématiques du coefficient de diffusion correspondant à notre système de teinture.

Les paramètres intervenant dans les nouveaux modèles qui ont été mis au point ont été optimisés grâce à l'utilisation des algorithmes génétiques. Cette méthode présente un grand nombre d'avantages : une très grande efficacité (vérifiée par de très nombreuses applications pratiques), une grande robustesse, une mise en œuvre très simple,...

Ensuite, les équations décrivant l'évolution de chacun des paramètres des modèles en fonction de la température et de la concentration initiale ont été obtenues ce qui a permis de compléter le modèle.

En conclusion sont présentées les remarques sur les résultats obtenus ainsi que les travaux de recherche qui pourraient être réalisés dans l'avenir.

PREMIERE PARTIE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I-1 : LE POLYESTER	
I-1.1 Composition chimique	
I-1.2 Processus de fabrication	
I-1.3 Structure du PET	
I-1.4 Propriétés du PET	
I-1.5 Les oligomères	25
Chapitre I-2 : LES COLORANTS DISPERSES	
I-2.1 Structure chimique	27
I-2.2 Propriétés physiques	
I-2.3 Les dispersants	
I-2.4 Stabilité des dispersions de colorant	
Chapitre I-3 : TEINTURE DES FIBRES DE POLYESTER	
I-3.1 Procédés de teinture des fibres de polyester	
I-3.2 Etat d'équilibre : Isothermes et aspects thermodynamiques	40
I-3.3 Vitesse de teinture	50
Chapitre I-4 : DESCRIPTION DES DIFFERENTES ETAPES INTERVENA	NT DANS
LE PROCESSUS DE TEINTURE	55
I-4.1 Processus de dissolution du colorant	
I-4.2 Adsorption	
I-4.3 Diffusion	58
Chapitre I-5 : CINETIQUE DE TEINTURE - MODELES DE DIFFUSION	75
I-5.1 Modèles basés sur l'expression du coefficient de diffusion	75
I-5.2 Modèles de teinture basés sur les cinétiques de réaction	
I-5.3 Relation entre le coefficient de diffusion et la constante de vitesse	
I-5.4 Autres modèles : cinétique de teinture non isotherme	
I-5.5 Comparaison des différents types de modèles	
Chapitre I-6 : MODELISATION ET IDENTIFICATION	94
I-6.1 La modélisation	
I-6.2 L'identification par l'optimisation paramétrique	
I-6.3 Méthode des algorithmes génétiques	

CHAPITRE I-1 : LE POLYESTER

Le polyester est actuellement la fibre synthétique la plus importante au niveau mondial et il se situe à la deuxième place mondiale derrière le coton, non seulement en termes de production mais aussi en ce qui concerne son utilisation finale.

Les *Tableaux I.1 et I.2* détaillent ainsi l'évolution de la production de polyester et de coton depuis 1960. Le polyester, qui représentait moins de 1% de la production mondiale en 1960 constitue actuellement environ un quart de la quantité totale de fibres produites [3]. Ce succès très rapide s'explique par son large éventail d'applications, que ce soit l'ameublement, l'industrie automobile, l'habillement (voir *Tableau 1.1 en Annexe 1*) [4].

	Production	Production			
	de polyester	de coton			
1960	122	10113			
1965	456	11884			
1970	1645	11784			
1975	3366	11723			
1980	5127	13844			
1985	6502	17383			
1990	8621	18997			
1995	11958	19962			

Tableau I.1 : Production mondiale de Polyester et de Coton entre 1960 et 1995 (en milliers de tonnes)

	Polyester (%)	Coton (%)
1960	0,82	67,72
1965	2,42	63,09
1970	7,53	53,96
1975	14,06	48,97
1980	17,31	46,73
1985	18,32	48,97
1990	21,51	47,40
1995	27,46	45,84

Tableau I.2 : Production mondiale de
Polyester et de Coton entre 1960 et 1995
(en pourcentage par rapport à la
production mondiale totale)

17

I-1.1 Composition chimique

La fibre de polyester est définie comme étant « une fibre manufacturée dans laquelle la substance fibrogène est une longue chaîne de polymère synthétique composée au moins de 85% en poids d'un ester extrait d'un alcool dihydrique (HO-R-OH) et de l'acide téréphtalique (p-HOOC-C₆H₄-COOH) » [5]. La fibre de polyester la plus couramment utilisée est le poly(éthylène téréphtalate) (PET) (*Figure I.1*).

$$\begin{array}{c} O \\ H \rightarrow OCH_2CH_2O \rightarrow C \rightarrow O \\ C \rightarrow O \\ C \rightarrow OH \end{array}$$

Figure I.1 : Formule développée du polyéthylène téréphtalate (PET)

Par le passé, la plupart des fibres de PET étaient fabriquées par transestérification entre le téréphtalate de diméthyle (TDM) et l'éthylène glycol (EG) suivie d'une polycondensation. Mais l'estérification directe à partir de l'acide téréphtalique pur est maintenant prédominante pour l'obtention du PET parce qu'elle présente des avantages lors de la fabrication (facilité de mise en œuvre), permet une amélioration de la qualité du polymère ainsi qu'une diminution des coûts de production (le retraitement du méthanol n'est pas nécessaire, consommation d'énergie plus faible,...) et une augmentation de la vitesse de polycondensation (pas besoin de catalyseur) [4, 6]. Le mécanisme de réaction est donc une polycondensation directe de l'acide téréphtalique (AT) avec l'éthylène glycol (EG) (*Figure* I.2):



Figure I.2 : Mécanisme réactionnel permettant l'obtention du polyéthylène téréphtalate (PET)

I-1.2 Processus de fabrication [7, 8]

La fabrication du fil de poly(éthylène téréphtalate) (PET) fait appel au procédé de filage par fusion (*Figure I.3*).

La première étape de la fabrication consiste à réaliser la synthèse du poly(éthylène téréphtalate) à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol. Les réactifs purs, l'AT et l'EG, sont introduits dans un 'mélangeur' pour former une pâte qui alimente de manière continue le réacteur d'estérification. La réaction a lieu avec une légère surpression et à des températures comprises entre 245 et 280°C [4]. Puis le polycondensat est coulé sous la forme d'un ruban qui se solidifie et qui passe ensuite dans un granulateur pour être découpé en grains réguliers.



pour enrouler sur une bobine ou pour traitements ultérieurs



Lors du filage (*Figure I.3*), les grains de polymère sont introduits dans une extrudeuse, ils vont ensuite être entraînés, soumis à la chaleur et au cisaillement et par conséquent ils vont se ramollir.

Le polymère fondu est ensuite conduit vers la filière où il est alors soumis à une pression qui le fait passer à travers les trous de la filière. En sortie de filière, les filaments sont refroidis dans un courant d'air puis réunis lorsque la température devient inférieure à la température de transition vitreuse $T_{\rm g}$.

Les fils issus du processus de filage ne présentent pas les caractéristiques d'orientation moléculaire et de cristallinité nécessaires pour obtenir les propriétés recherchées, notamment les propriétés mécaniques. On procède à l'opération d'étirage qui consiste à appliquer une déformation longitudinale de manière à étirer les filaments jusqu'à plusieurs fois leur longueur d'origine (4 à 5 fois) [6].

I-1.3 Structure du PET

I-1.3.1 Structure chimique [3, 9]

Dans la molécule de polyester, le noyau aromatique est planaire et avec les liaisons C-C qui lui sont associées de chaque côté, cela forme une structure rigide. Les mouvements de rotation à l'intérieur de la chaîne sont limités aux autres liaisons simples de la structure (liaisons C-O et C-C).

Les groupes esters de la chaîne de polyester sont polaires, l'oxygène du groupement carbonyle étant négatif et le carbone positif. Les charges positives et négatives des groupements esters des différentes chaînes sont attirées les unes par les autres. Les chaînes vont ainsi s'arranger sous forme de cristaux. La résistance de la fibre de PET est également due aux groupements phényles qui s'empilent de manière régulière, ce qui augmente donc la solidité des cristaux. Le réseau cristallin du PET est décrit sur la *Figure I.4*.



La légère flexibilité de la macromolécule est due principalement au groupement éthylène.

Figure I.4 : Configuration des molécules dans le polyester et structure cristalline du polyester

I-1.3.2 Structure interne du PET [3, 8]

Il est important de connaître la structure interne de la fibre pour comprendre le mécanisme de diffusion d'un colorant dispersé à l'intérieur de celle-ci. Cette connaissance passe par la compréhension de l'agencement des chaînes macromoléculaires entre elles.

Différentes régions peuvent être mises en évidence :

- les domaines nommés cristallites dans lesquels les molécules sont disposées régulièrement les unes par rapport aux autres dans un réseau tridimensionnel régulier.
- les régions où les molécules sont disposées de façon désordonnée qui sont quant à elles qualifiées d'amorphes.

Au niveau microscopique, ces zones ne constituent pas deux parties distinctes : il existe une continuité entre l'état cristallin et l'état amorphe et toutes les étapes intermédiaires peuvent être rencontrées. Une chaîne macromoléculaire évolue ainsi d'une région à l'autre (*Figure I.5*) et c'est ce caractère semi-cristallin qui explique les propriétés des fibres de PET.

Figure I.5 : Chemin d'une chaîne moléculaire au sein d'une fibre de PET [3]

En effet, la résistance, la cohésion, la rigidité,... tirent leur origine des zones cristallines alors que les zones amorphes apportent la souplesse, la flexibilité, l'élasticité,... Cette zone amorphe constitue également le seul chemin possible de diffusion pour un colorant dans la fibre de polyester.

Une autre notion importante concernant l'organisation structurelle des fibres est la connaissance de l'orientation des molécules, en particulier dans les zones amorphes, car elle est primordiale pour la compréhension du mécanisme de teinture. En effet, la diminution de l'orientation des molécules dans les régions non cristallines permet d'augmenter la vitesse de diffusion des colorants et d'avoir une meilleur répartition du colorant.

Plusieurs modèles ont été proposés pour schématiser la structure des fibres textiles.

La plupart des fibres textiles sont fortement orientées et sont caractérisées par une structure fibrillaire. Les microfibrilles, qui sont les fibrilles les plus simples, consistent en une

22

alternance de zones ordonnées (cristallines) et de zones désordonnées (amorphes). Prevorsek a ainsi réalisé une représentation schématique de la structure du PET (*Figure I.6*) et dans son modèle, il distingue, outre les éléments définis précédemment deux types de zones amorphes :

- le premier type, purement amorphe, se situe plutôt entre les cristallites à l'intérieur d'une même microfibrille.
- · le second, qualifié d'amorphe orienté se trouve entre les microfibrilles.



Figure I.6 : Représentation schématique de la structure du polyester faite par Prevorsek [3]

I-1.4 Propriétés du PET

Les propriétés des fibres de polyester dépendent fortement de la structure de la fibre, du poids moléculaire du polymère et des conditions dans lesquelles le fil est fabriqué.

Les fibres de polyester sont thermoplastiques c'est-à-dire qu'elles peuvent subir un ramollissement sous l'action de la chaleur.

I-1.4.1 Propriétés chimiques [6, 10]

Les polyesters ont une bonne résistance aux acides minéraux faibles, même aux températures d'ébullition, et à la plupart des acides forts à température ambiante, mais l'acide sulfurique concentré et l'acide nitrique concentré très chauds dissolvent ou détruisent les fibres de polyester.

Sous l'action d'une solution alcaline concentrée et très chaude, la fibre de polyester subit une hydrolyse superficielle.

L'ammoniaque et d'autres bases organiques, telles que la méthyle amine, pénètrent dans la structure, initialement dans les zones amorphes provoquant une dégradation des liaisons ester et une perte de propriétés physiques.

Les polyesters ont une résistance excellente aux agents oxydants tels que les agents blanchissants conventionnels pour le textile, et résistent aux solvants nettoyants et aux tensioactifs.

Le PET est insoluble dans la plupart des solvants organiques. Seuls les dérivés aromatiques chlorés et nitrés à point d'ébullition élevé, les phénols et la N-méthylpyrrolidone ont le pouvoir de dissoudre les fibres de polyester sous l'effet de la chaleur. Des solutions concentrées d'acide benzoïque et d'o-phénylphénol ont un effet gonflant. Le *Tableau 2.1* donné en *annexe 2* indique le comportement du polyester vis-à-vis des solvants et des produits chimiques.

Etant donné sa structure chimique, le PET est à la fois hydrophobe et oléophile. Le caractère hydrophobe apporte la répulsion à l'eau et un séchage rapide mais en raison de l'oléophilicité, les taches d'huile et de graisse restent difficiles à enlever.

Dans les conditions normales (65% d'humidité relative et 20°C), les fibres de polyester ont une faible hygroscopicité (taux de reprise de 0,4%).

I-1.4.2 Propriétés thermiques [3]

Les propriétés thermiques des fibres de PET dépendent de leur méthode de fabrication. Les 2 transitions thermiques principales dans un polymère semi-cristallin sont la transition vitreuse, qui est caractéristique de la phase amorphe, et la fusion qui se rapporte à la phase cristalline. En raison de la présence d'unités paraphénylène, les mouvements des segments des chaînes de polymère sont peu aisés et nécessitent une énergie thermique considérable, d'une part pour que le mouvement des chaînes puisse se produire dans les zones amorphes et d'autre part pour que les cristallites se désorganisent. Les valeurs de la température de transition vitreuse (T_g) et de la température de fusion (T_f) sont donc élevées ; elles se situent généralement autour de 80°C et de 250°C respectivement.

I-1.4.3 Autres propriétés (mécaniques, physiques,...) [11]

Le pourcentage de cristallinité est un paramètre important pour la détermination des propriétés physiques d'une fibre. La densité du PET amorphe est 1,33g/cm³ mais au fur et à mesure que l'orientation et la cristallinité augmentent cette densité peut aller jusqu'à 1,38 à 1,40 g/cm³. La valeur obtenue pour un PET purement cristallin est 1,455 g/cm³.

Les fibres de polyester possèdent une stabilité dimensionnelle élevée ; elles résistent très bien à la chaleur et sont difficilement inflammables,...

Elles résistent également très bien à la dégradation de la lumière et ont une résistance élevée à l'abrasion.

I-1.5 Les oligomères [10, 12, 13]

Lors de la préparation des polymères destinés à la fabrication des fibres synthétiques, des substances de faible poids moléculaire appelées oligomères peuvent se former simultanément.

Ces oligomères restent englobés dans le polymère et se retrouvent après filature dans la fibre synthétique. Comme certaines de leurs propriétés chimiques ou physiques sont très différentes de celles du polymère, leur présence dans la fibre peut poser des problèmes, en particulier pendant les opérations de bobinage et de teinture.

Ainsi, les fibres de polyester renferment en moyenne de 1,5 à 3,5% d'oligomères qui peuvent migrer au cours de la teinture. La migration de ces constituants augmente avec le

temps et la température. Ce sont principalement des oligomères cycliques (trimères) du téréphtalate d'éthylène glycol qui ne sont que très peu solubles dans l'eau.



Figure I.7 : Oligoester cyclique (trimère) [10] Point de fusion : environ 315°C Difficilement soluble dans l'eau

Les oligomères sont tout d'abord finement dispersés dans le bain de teinture à 125-130°C et peuvent grossir au cours du refroidissement et se déposer sur la matière textile et dans l'appareil de teinture.

CHAPITRE I-2 : LES COLORANTS DISPERSES

Les colorants dispersés ont été découverts dans les années 1920 pour résoudre le problème de la teinture de l'acétate de cellulose qui faisait alors son apparition. Cette fibre ne présentait aucune affinité pour les colorants qui étaient alors disponibles sur le marché et qui étaient des colorants solubles dans l'eau. Cependant, on a constaté que la teinture pouvait être obtenue en utilisant des colorants faiblement polaires de taille moléculaire relativement petite. De tels colorants, en raison de leur manque de groupements solubilisants, sont pratiquement insolubles dans l'eau et cela signifie qu'ils doivent être appliqués sous forme de dispersion aqueuse contenant essentiellement des particules de colorant. Une telle méthode d'application a conduit naturellement à l'adoption du nom de « colorant dispersé » [14, 15].

On les qualifie également de « colorants plastosolubles » c'est-à-dire des colorants très peu solubles dans l'eau mais solubles dans les fibres synthétiques hydrophobes.

I-2.1 Structure chimique [16, 17]

Les molécules de colorants dispersés ont une taille relativement faible et appartiennent, pour la plupart d'entre eux, à 2 familles chimiques principales (*Tableau I.2*) :

les colorants de type azoïque

On rencontre très peu de colorants diazoïques. En effet, les colorants dispersés azoïques sont principalement des colorants monoazoïques dérivés de l'azobenzène et pour laquelle la gamme de couleur est large.

exemple :



où :

• X et Y sont des groupements alkyles ou alcools

• Z est un groupement alkyle, amine, nitro,...

les colorants de type anthraquinonique

exemple :



où X' et Y' sont des groupements amines, amides, aminoalcools

Les autres colorants dispersés appartiennent à d'autres structures chimiques très minoritaires : nitrodiphénylamine, méthine, aminocétone,...

Classe chimique	Jaune	Orange	Rouge	Violet	Bleu	Vert	Marron	Noir	% total
Azoïque	48	92	73	47	27	30	100	100	59
Anthraquinonique	6	2	25	53	72	65			32
Nitré	16	3							3
Aminocétone	8	2	1		1	5			2
Méthine	14								2
Quinophtalone	4								1
Divers	4	1	1						1

Tableau I.3 : Répartition (en %) des colorants dispersés par couleur et par classe chimique [16]

La plupart des coloris oranges et rouges sont obtenus avec des dérivés azoïques alors que l'on rencontre très peu de bleus dans cette classe chimique. En effet, la majorité des bleus, violets et verts sont obtenus avec des dérivés anthraquinoniques.

En général, les colorants dispersés anthraquinoniques sont plus chers que les colorants dispersés azoïques en raison de leur synthèse qui est plus complexe. Toutefois, une teinture uniforme est obtenue plus facilement avec les anthraquinoniques car ils ont une taille moléculaire plus faible. Par conséquent, ce type de colorants est plus adapté à la teinture en nuances claires alors que les colorants azoïques, qui ont une taille moléculaire plus importante et qui sont moins chers, conviennent mieux pour l'obtention de nuances foncées [17].

I-2.2 Propriétés physiques

I-2.2.1 Solubilité du colorant [15, 18]

Les colorants dispersés sont des composés aromatiques non ioniques qui contiennent des substituants plutôt polaires tels que -OH, -CH₂CH₂OH, -NO₂, ... Toutefois, ces molécules ont une taille relativement petite et les colorants possèdent une solubilité faible, mais primordiale pour le processus de teinture. Cette solubilité est de quelques mg/L à température ambiante mais elle augmente considérablement avec la température : elle varie de 0,2 à 100 mg/L à 80° C, elle peut aller de 0,3 à 200 mg/L à 100° C et de 0,6 à 900 mg/L (mais généralement entre 2 et 70 mg/L) à 130° C [15, 18].

I-2.2.2 Taille des particules

Comme les colorants dispersés sont appliqués sous forme de dispersions très fines, la taille des particules et la stabilité de la dispersion sont très importantes. En effet, plus les particules sont fines, plus la vitesse de dissolution est rapide. Cela peut ainsi conduire à une augmentation de la vitesse de teinture [15].

Dans l'idéal, un colorant dispersé commercial doit se disperser très rapidement quand il est mélangé à l'eau et doit donner une dispersion stable de particules très fines dont la taille est uniforme [18].

La taille initiale des particules de colorant est déterminée lors de sa fabrication [19]. En général, la grosseur des particules de colorants dispersés est de l'ordre de 1µm.

I-2.2.3 Fabrication du colorant

Après leur synthèse, les colorants sont soumis à divers traitements spéciaux :

- Précipitation
- Filtration
- Broyage en présence de dispersant
- Séchage

Les colorants sont obtenus sous forme de « presscakes » qui représentent des « gâteaux » de colorant obtenus suite à la synthèse et qui se présentent sous la forme de cristaux. Plusieurs opérations de broyage sont alors nécessaires pour atteindre la taille de particules voulue. On définit alors les catégories suivantes :

- petites particules : 0,1 à 2µm
- particules moyennes : environ 8μm
- grosses particules : environ 20µm

Le but est d'obtenir essentiellement des petites particules. De plus, la répartition des tailles de particules doit être aussi uniforme que possible car les systèmes monodispersés sont beaucoup plus stables que les systèmes polydispersés (chapitre I-2.4) [20].

I-2.3 Les dispersants

I-2.3.1 Rôle des dispersants [19, 21, 22]

Les poudres commerciales de colorant dispersé contiennent en moyenne environ 60% en poids d'agent dispersant [21]. Le « cake » de colorant est mélangé intimement avec une quantité appropriée de solution concentrée de dispersant avant d'être séché [19].

Plus précisément, les dispersants possèdent de bonnes propriétés de mouillage. Des microfissures se créent au fur et à mesure que les particules sont broyées et les propriétés tensioactives des dispersants leur permettent de pénétrer dans ces microfissures, ce qui empêche l'agglomération et facilite une fragmentation plus poussée. Sa nature ionique lui permet d'être adsorbé à la surface des particules, fournissant une couche protectrice faite de charges de répulsion, dont les forces sont finalement plus fortes que les forces d'attraction entre particules, permettant ainsi de stabiliser la dispersion [22].

Les composés généralement utilisés comme dispersants appartiennent principalement à deux classes [21] :

- produits de condensation de composés aromatiques contenant des groupements sulfonés (A et B)
- sulfonates de lignine (C)





Bien que le dispersant facilité également la dispersion du colorant dans l'eau, sa fonction principale, autre que faciliter le morcellement des particules de colorant, est de maintenir une dispersion stable pendant la teinture. Du dispersant supplémentaire est souvent ajouté dans le bain pour maintenir la stabilité de la dispersion, particulièrement dans le cas du colorant sous forme liquide et quand cette teinture est réalisée à haute température [12].

Les principales fonctions d'un dispersant sont donc les suivantes :

x aider au processus de réduction de la taille des particules de colorant

- > permettre au colorant d'être préparé sous forme de poudre quand c'est nécessaire
- x faciliter le passage de la poudre à la dispersion lors de la préparation du bain de teinture
- **w** maintenir la dispersion pendant la teinture

I-2.3.2 Interaction des dispersants avec les colorants [23]

L'agent dispersant est adsorbé à la surface des particules de colorant avec la partie non polaire orientée vers la surface et la partie polaire chargée négativement vers l'eau. Lorsque la concentration en dispersant atteint la concentration micellaire critique, des micelles commencent à se former. En solution aqueuse, ces micelles prennent une forme sphérique (*Figure I.8*) dont la partie hydrophobe est dirigée vers l'intérieur. Les colorants dispersés ont tendance à se dissoudre dans ces micelles, ce qui confère au colorant une solubilité apparente plus importante.



Figure I.8 : Solubilisation du colorant dans la micelle

I-2.4 Stabilité des dispersions de colorant [10]

Parallèlement aux phénomènes de teinture proprement dits, il peut arriver que la finesse de la dispersion des colorants subisse une diminution dans le bain de teinture. Ce processus est bien souvent irréversible et peut causer des effets indésirables comme un mauvais unisson ou de mauvaises solidités.

- La stabilité de la dispersion de colorants dépend principalement des facteurs suivants :
- concentration du colorant dans le bain

- température de teinture
- temps de teinture
- addition de produits tensioactifs
- véhiculeurs, adoucissants,...
- pH
- circulation du bain

Une dispersion est considérée comme stable si le nombre total de particules ne change pas au cours du temps. Ce nombre peut diminuer et ce, principalement de trois manières différentes (*Figure 1.9*).



Figure I.9 : Phénomènes qui se produisent dans le bain avec les colorants dispersés lors de la teinture [10]

L'une résulte du fait que les petites particules possèdent une énergie libre interfaciale importante qui va avoir tendance à diminuer par cristallisation jusqu'à une valeur pour laquelle la surface est minimale c'est-à-dire pour un gros cristal [24]. Ainsi, la cristallisation est favorisée par :

- un très haut degré de pureté des cristaux de colorant
- une granulométrie très différente
- des produits qui augmentent la solubilité des colorants
- le chauffage et le refroidissement périodique du bain

Les cristaux de dimensions plus importantes croissent aux dépens des cristaux plus petits en raison de leur faible solubilité [10].

Les autres phénomènes que l'on peut rencontrer sont l'agrégation et l'agglomération qui consistent en un regroupement de particules. Une distinction peut être faite entre les agrégats, dans lesquels les particules sont attachées par les faces des cristaux, et les agglomérats dans lesquels les particules se touchent uniquement à l'endroit des angles ou des coins des particules, formant ainsi une structure plus lâche [24].

L'agglomération et l'agrégation sont généralement favorisées par tous les facteurs qui :

- altèrent l'action stabilisante des dispersants et abaissent la répulsion électrostatique
- augmentent la probabilité de heurts entre les particules de colorant et leur énergie cinétique

Par conséquent, les phénomènes d'agrégation et d'agglomération se produisent d'autant plus facilement que la concentration en colorant et la température de teinture sont plus élevées et que le temps de teinture est plus long [10, 25].

Ainsi, plusieurs auteurs dont A. K. Mairal et S.B. Guha [26] ont étudié le phénomène d'agrégation des colorants dispersés (2 azoïques et un anthraquinonique) dans des bains de teinture contenant des tensioactifs (un dispersant anionique et un véhiculeur dans leur étude).

L'agrégation du colorant a été déterminée par une méthode spectrophotométrique et les résultats ont été comparés avec d'autres obtenus par une méthode polarographique. Ils ont conclu que la vitesse d'agrégation est due aux interactions colorant / tensioactif, qui dépendent de la concentration et du comportement à la fois du colorant et du tensioactif ; et que ces interactions ont une influence sur la vitesse de teinture.
CHAPITRE I-3 : TEINTURE DES FIBRES DE POLYESTER

Bien que la teinture consiste apparemment en un simple processus de transfert du colorant de la solution jusqu'à l'intérieur de la fibre, le mécanisme de teinture dans son intégralité est beaucoup plus complexe.

De nombreux facteurs doivent être pris en compte tels que l'état du colorant dans le bain, l'influence des auxiliaires de teinture, les changements possibles de structure de la fibre pendant la teinture, la nature des forces d'interaction entre le colorant et la matière et les mécanismes de diffusion.

I-3.1 Procédés de teinture des fibres de polyester

En raison de la température de transition vitreuse du polyester qui est d'environ 80°C, la vitesse de diffusion des colorants dispersés à l'intérieur de la fibre est relativement faible aux températures usuelles de teinture c'est-à-dire 100°C. On doit donc utiliser des procédés de teinture particuliers :

- teindre à 100°C en présence de certains auxiliaires appelés véhiculeurs qui permettent de diminuer la valeur de la température de transition vitreuse
- teindre sous pression à haute température pour avoir une vitesse de teinture suffisante
- teindre en continu par foulardage-thermofixage

I-3.1.1 Teinture à basse température (100°C) en présence d'auxiliaires de teinture [14, 15, 27]

Les produits utilisés sont des composés organiques aromatiques de faible poids moléculaire qui sont rapidement absorbés et qui permettent d'augmenter la vitesse de teinture. Le terme "véhiculeur" leur a été attribué parce qu'on pensait au départ que ce produit 'véhiculait' le colorant dans la fibre. On rencontre de nombreux types de composés chimiques qui agissent en tant que véhiculeurs, par exemple les phénols, les amines, les hydrocarbures aromatiques, les esters,...

De nombreuses théories ont été avancées pour expliquer le mécanisme d'action des véhiculeurs.

L'une des premières hypothèses [28] suggère la formation d'un complexe lâche entre le colorant et le véhiculeur, complexe qui va aller plus aisément dans la fibre que les molécules de colorant seules. Mais l'absence, dans de nombreux véhiculeurs, de groupements pouvant agir de cette manière ainsi que des analyses spectrophotométriques de systèmes colorant-véhiculeur tendent à réfuter cette théorie.

Le mode d'action du véhiculeur se traduisant par une élévation de la solubilité dans l'eau du colorant et donc une augmentation de la vitesse de teinture a ensuite été suggéré. Les véhiculeurs sont en général de bons solvants pour le colorant mais cela ne permet pas d'expliquer le rôle joué par le véhiculeur. En effet, le trichlorobenzène et le tripropyl phosphate ont le même effet en tant que véhiculeur lors de la teinture de l'acétate de cellulose mais la solubilisation du colorant dans le cas du phosphate est beaucoup plus importante que pour le trichlorobenzène. De plus, bien que le tripropyl phosphate accélère la teinture de l'acétate de cellulose mais la solubilise et qu'il soit un bon agent solubilisant, il n'a pratiquement aucune influence sur la teinture du polyester [29].

Une autre hypothèse qui a été émise [30] quant au mode d'action du véhiculeur est la formation possible d'une couche de véhiculeur à la surface de la fibre, couche riche en colorant et à partir de laquelle la teinture a lieu. Millson [31] avait également observé au microscope la présence de gouttelettes de véhiculeur à la surface des fibres de polyester dans le bain de teinture. Cependant, bien que le tripropyl phosphate forme un film autour de la fibre, il n'agit pas comme un véhiculeur par rapport à la fibre de polyester.

D'autres chercheurs ont essayé de relier la montée du véhiculeur sur le substrat à une augmentation de l'imprégnation en eau des fibres hydrophobes, créant ainsi un milieu acceptant le colorant dispersé partiellement soluble. Cela suppose que la partie aromatique de la molécule de véhiculeur ait une attraction de type Van der Waals vis-à-vis de la fibre hydrophobe, la partie hydrophile du véhiculeur attirant les molécules d'eau. Ainsi, quand le véhiculeur est absorbé par la fibre, il entraîne avec lui une certaine quantité d'eau (grâce aux groupements de type –OH ou –NH₂) ce qui permet de fixer une plus grande quantité de colorant. Cependant, certains composés tels que le diphényle ne possèdent pas de groupements hydrophiles mais sont des véhiculeurs efficaces [32].

La sorption des véhiculeurs modifie les dimensions de la fibre qui peut gonfler ou se rétracter [29]. Toutefois, aucune relation n'a été établie entre le gonflement de la fibre et l'efficacité du véhiculeur ; en effet, tous les véhiculeurs ne sont pas des agents gonflants pour la fibre de polyester. Les changements de longueur de la fibre ont été observés simplement en attachant une petite masse au bout de la fibre contenue dans une colonne de liquide et on a pu relier ces changements de longueur à la montée du colorant dans la fibre [33].

Il existe également une théorie supposant un relâchement de la structure compacte de la fibre et pour laquelle le véhiculeur est adsorbé par la fibre d'une manière comparable aux colorants dispersés. Comme les véhiculeurs sont de taille moléculaire plus faible que les colorants dispersés, ils pénètrent plus facilement dans les zones amorphes de la fibre écartant ainsi les molécules des chaînes de polymère. Cela facilite la diffusion des molécules de colorant plus larges dans les nouveaux espaces alors créés [34].

Les différentes expériences réalisées jusqu'à présent tendent à donner raison aux mécanismes se traduisant par une modification de la microstructure de la fibre. Ainsi, plusieurs chercheurs [35] ont observé une diminution progressive de la température de transition vitreuse (T_g) au fur et à mesure que l'on augmente la quantité de véhiculeur.

L'effet engendré par l'ajout de véhiculeur est donc un effet plastifiant se traduisant par une diminution de la T_g et accompagné par une variation des propriétés mécaniques et tinctoriales de la fibre.

Les principaux inconvénients des véhiculeurs sont leur toxicité et leur odeur déplaisante. Il est également très difficile d'enlever entièrement le véhiculeur de la fibre même après plusieurs lavages vigoureux.

La conduite de teinture type pour la teinture avec véhiculeur est schématisée sur la Figure I.10 [36].



Figure I.10 : Conduite de teinture du polyester avec les colorants dispersés en utilisant un véhiculeur [36]

I-3.1.2 Teinture à haute température [12, 37]

La teinture sous pression est réalisée à des températures pouvant aller jusqu'à 140°C. En effet, la vitesse de teinture augmente considérablement avec la température et les colorants dispersés ne diffusent à une vitesse suffisante dans la fibre de polyester que pour des températures élevées (de l'ordre de 125-135°C). Les travaux de Rochas [38] ont ainsi montré que des teintures de même nuance pouvaient être obtenues en 11 secondes à 200°C, 5 minutes à 125°C et 5 jours à 60°C. De plus, Merian *et al.* [39] ont montré que la vitesse de teinture était 200 fois plus grande à 130°C qu'à 100°C.

Lors de la teinture sous pression à haute température, on obtient une vitesse de teinture plus importante et généralement une meilleure migration du colorant que lors de la teinture à ébullition avec véhiculeur et l'on considère que cela résulte de l'augmentation de l'énergie cinétique des molécules de colorant, de l'augmentation de la mobilité des segments des chaînes dans les régions les moins ordonnées de la fibre et de l'élévation de la solubilité dans l'eau du colorant pour des températures plus élevées.

38



La conduite de teinture type pour la teinture à haute température est la suivante :

Figure I.11 : Conduite de teinture du polyester avec les colorants dispersés à 130°C [36]

I-3.1.3 Teinture en continu par thermofixation [12, 14, 17, 37]

Cette technique de teinture est un procédé en continu mis au point en 1949 par Du Pont sous le nom de procédé *Thermosol* qui utilise la vitesse de teinture très élevée obtenue pour les hautes températures. Il consiste à foularder le polyester avec les colorants dispersés, à le sécher puis à le thermofixer à haute température (200-210°C).

La première étape consiste à répartir de façon régulière le colorant sur la matière à teindre. Les pièces traversent de manière continue la dispersion aqueuse contenant le colorant et s'imprègnent d'une certaine quantité du bain. L'excès de bain est éliminé par exprimage entre des rouleaux : c'est le *foulardage*.

Ensuite, un séchage à température modérée permet d'éliminer l'eau.

Enfin, la matière est soumise à l'action d'une température élevée (de l'ordre de 200°C) pendant 30 à 60 secondes : c'est la *thermofixation*.

Sous l'effet de l'agitation thermique, la capacité de diffusion des colorants dispersés est augmentée ; ils se subliment pour diffuser à l'état gazeux dans la fibre. A la température de thermofixation, la structure des fibres de polyester se relâche pour permettre une diffusion plus aisée des colorants dispersés. C'est pourquoi l'étape de thermofixation dure moins d'une minute. Le colorant reprend sa forme solide dans la fibre lors du refroidissement.

Toutefois, certaines précautions doivent être prises quant on applique ce procédé de teinture. Ainsi, en plus des colorants dispersés, un anti-migrant doit être ajouté au bain d'imprégnation de manière à ce que, lorsque l'étape de séchage a lieu, les colorants ne se dirigent pas vers les zones les plus humides pendant que l'eau s'évapore.

Le phénomène de sublimation peut devenir néfaste si la tension de vapeur des colorants à la température de thermofixation est trop élevée. En effet, une partie d'entre eux peut être entraînée par le courant d'air chaud et se déposer sur les parties plus froides de l'appareil. Aussi, dans le cas du procédé Thermosol, on n'utilise que les colorants dont la faculté de sublimation est faible aux températures de traitements.

Le procédé *thermosol* est ainsi appelé car la teinture de la fibre est obtenue thermiquement.

I-3.2 Etat d'équilibre : Isothermes et aspects thermodynamiques

Pour pouvoir déterminer les isothermes de partage ainsi que les différents paramètres thermodynamiques, il est nécessaire que toutes les mesures soient faites lorsque le système de teinture est à l'équilibre.

40

I-3.2.1 Equilibre de teinture [14, 15, 37]

L'équilibre de teinture est un équilibre physico-chimique et la connaissance de cet état est nécessaire à l'étude de la teinture des fibres textiles.

L'état d'équilibre ne tient pas compte du trajet pris pour l'atteindre mais, une fois qu'il est atteint, les propriétés qui le définissent restent constantes. Toutefois, c'est un équilibre dynamique et bien que les propriétés macroscopiques du système ne varient pas, il serait faux de penser que le système est statique et que les molécules de colorant ne bougent plus. En effet, au niveau microscopique, un échange a toujours lieu entre le bain et la fibre et la vitesse d'adsorption du colorant par la fibre est égale à la vitesse de désorption.

On considère que l'on est à l'état d'équilibre lorsqu'une augmentation de la durée de la teinture n'entraîne aucune modification de la quantité de colorant dans la fibre.

Les résultats obtenus à partir des expériences de teinture réalisées jusqu'à la situation d'équilibre sont généralement présentés sous la forme d'un isotherme de sorption. Cet isotherme traduit la variation de la concentration en colorant dans la fibre en fonction de la concentration en colorant en solution dans le cas où toutes les autres variables sont maintenues constantes, y compris la température.

Ce terme « isotherme de sorption » signifie simplement « isotherme de partage » dans la mesure où il reflète la manière dont le colorant se répartit entre deux phases : le bain de teinture et la fibre.

I-3.2.2 Isothermes [14]

L'allure de l'isotherme obtenu reflète le mécanisme de sorption qui intervient lors de la teinture. On a établi que la plupart des isothermes de teinture avaient une forme proche de l'un des 3 isothermes suivants : Langmuir, Freundlich ou Nernst.



Figure I.12 : Isothermes d'adsorption [14]

Ces isothermes théoriques sont des modèles fondés sur des hypothèses concernant les 2 phases en présence (substrat et solution) ainsi que leurs interactions. Ils permettent de décrire mais pas nécessairement d'expliquer le processus de sorption.

a/ Isotherme de Langmuir

Ce modèle a d'abord été établi pour expliquer l'adsorption des gaz sur des surfaces métalliques. En ce qui concerne son application à la teinture, Langmuir a obtenu son équation à partir des principes de la cinétique des processus de teinture.

Son postulat de départ est que l'adsorption du colorant se produit au niveau de sites précis de la fibre, et quand une molécule occupe un site, ce site est saturé et aucune adsorption supplémentaire n'est possible. On suppose que tous les sites sont identiques et qu'il n'y a aucune interaction entre eux ou entre les molécules de colorant qui occupent les sites.

On suppose que la fibre contient $[C]_f$ moles (ou grammes) de colorant par kg de matière, en équilibre avec un bain de teinture contenant $[C]_s$ moles (ou grammes) de colorant

par litre de solution, et la valeur de saturation de la fibre est de $[C]_{sat}$ moles (ou grammes) de colorant par kg.

Dans ces conditions, le colorant va partir de la fibre avec une vitesse de désorption proportionnelle à la concentration en colorant dans la fibre donc :

$$-\frac{d[C]_f}{dt} = K_I \ [C]_f \tag{I.1}$$

Dans le même temps, le colorant va entrer dans la fibre à une vitesse qui dépend de la concentration en colorant dans la solution mais aussi du nombre de sites de teinture inoccupés dans la fibre, qui équivaut à $([C]_{sat} - [C]_{f})$. La vitesse d'adsorption est donc la suivante :

$$-\frac{d[C]_{s}}{dt} = K_{2} [C]_{s} ([C]_{sat} - [C]_{f})$$
(I.2)

A l'équilibre, la vitesse d'adsorption et la vitesse de désorption sont égales donc :

$$K_{1}[C]_{f} = K_{2}[C]_{s}([C]_{sat} - [C]_{f})$$
(I.3)

En supposant que $\frac{K_2}{K_1} = K_L$, la concentration en colorant dans la fibre s'exprime de la

manière suivante :

$$[C]_{f} = \frac{K_{L}[C]_{s}[C]_{sat}}{1 + K_{L}[C]_{s}}$$
(I.4)

Pour établir ce modèle, on a notamment supposé que la surface de la fibre est uniforme et homogène, et que tous les sites d'adsorption ont une énergie potentielle identique. Or, la surface des fibres est hétérogène.

Donc, parmi les nombreuses hypothèses qui ont été émises, plusieurs ne reflètent pas la réalité d'un système colorant / fibre, ce qui limite l'application de l'isotherme de Langmuir aux processus de teinture.

b/ Isotherme de Freundlich

Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich (I.5) a été obtenue de façon empirique :

$$[C]_f = K_F \left[C\right]_s^x \tag{I.5}$$

où K_F est une constante ; x caractérise le système considéré et sa valeur varie entre 0,5 et 0,8 selon la fibre et le colorant utilisés.

Cet isotherme peut être utilisé dans le cas où la surface de la fibre est hétérogène. Physiquement, cela signifie que les sites de plus haute énergie vont être occupés avant les sites de plus faible énergie. C'est la raison pour laquelle, au début de l'isotherme, la pente est plus forte que dans le cas de l'isotherme de Langmuir.

Ce modèle de Freundlich s'applique pour l'adsorption des gaz et pour les systèmes colorant / fibre.

Ce qui différencie les modèles de Freundlich et de Langmuir, c'est que contrairement à celui de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne nécessite pas de valeur limite de saturation en colorant de la fibre mais en revanche, il suppose une adsorption en surface hétérogène.

c/ Isotherme de Nernst

La première partie de l'isotherme de Nernst ou isotherme de partage linéaire s'exprime sous la forme mathématique suivante :

$$[C]_f = K_N [C]_s \tag{I.6}$$

où K_N est une constante à une température donnée.

Cette équation constitue une représentation mathématique de la loi de partage, qui établit qu'une substance dissoute, indépendamment de sa quantité totale, se répartit entre deux phases selon un rapport de concentration constant pour une température constante ; ce rapport K_N est appelé coefficient de partage. En théorie, la loi est utilisée pour décrire le comportement de solutions diluées (presque idéales). L'adsorption des colorants dispersés peut être décrite par cet isotherme et on leur attribue généralement un comportement idéal en raison de leur très faible solubilité.

La seconde partie de la courbe correspond à la saturation de la fibre en colorant. L'ajout de colorant supplémentaire dans le bain de teinture ne changera ni la concentration en colorant dissous dans le bain de teinture ni la quantité de colorant dans la fibre donc la valeur de $[C]_f$ reste alors constante. Si l'on travaille avec des solutions très diluées, $K_L [C]_s \ll 1$ donc on peut négliger ce terme dans le dénominateur de l'équation de Langmuir. Dans ces conditions, on aboutit à : $[C]_f = K [C]_s$, où $K = K_L [C]_{sat}$.

Donc l'isotherme de sorption de Nernst est en fait un cas particulier de l'isotherme de Langmuir.

d/ Cas des colorants dispersés sur les fibres de polyester [40, 41]

La répartition du colorant entre le bain de teinture et la fibre [42] est généralement décrite par la loi de Nernst même si un isotherme de type Langmuir a parfois été obtenu.

Toutefois, de nombreux isothermes de sorption montrent un écart par rapport à la linéarité, particulièrement dans la zone proche de la valeur de saturation comme le montre la *Figure I.13* [40, 41, 43, 44]. Les explications que l'on peut donner à ce phénomène sont de deux types.

Certains chercheurs [45, 46] expliquent cet écart par le fait que, une fois que la saturation a été atteinte, une quantité supplémentaire de colorant est adsorbée à la surface de la matière textile. Cependant, dans le cas du polyester, un post-traitement en milieu réducteur permet d'enlever le colorant qui se trouve en surface et par conséquent ce phénomène peut être évité.

L'explication donnée par d'autres chercheurs [46] est qu'en raison de l'agrégation des molécules de colorant se produisant dans le bain de teinture, des gros cristaux insolubles se forment et ce au fur et à mesure que l'on s'approche de la valeur limite de saturation de la fibre. Ces cristaux interviennent lors de la mesure de la concentration dans le bain mais ne prennent pas part à l'équilibre qui s'établit en fin de teinture. On obtient donc une concentration en colorant dissous plus faible d'où l'écart obtenu par rapport à l'isotherme de Nernst.



Figure I.13 : Isotherme de sorption obtenu pour un colorant dispersé avec un écart par rapport à la loi de Nernst [40]

I-3.2.3 Aspects thermodynamiques [14, 37]

L'état d'équilibre de teinture est défini par un ensemble de propriétés macroscopiques qui ne varient pas au cours du temps. Ces propriétés peuvent être la température, la pression et la composition du bain de teinture ou alors d'autres propriétés qui caractérisent certains aspects de l'équilibre tels que l'affinité, l'enthalpie et l'entropie de teinture.

a/ Affinité

Quand une fibre textile est immergée dans une solution de colorant dans les conditions requises, la fibre se colore, la couleur de la solution s'éclaircit et la teinture a lieu. Pour cela, il faut qu'il y ait une force qui entraîne le transfert du colorant de la solution vers la fibre ; les solutés qui se comportent de cette manière sont dits *substantifs*.

La substantivité est définie [47] comme "l'attraction entre un substrat et un colorant ou d'autres substances dans les conditions pour lesquelles ces substances sont extraites du milieu d'application par le substrat".

46

Lorsqu'on considère la répartition du colorant entre la fibre et le bain de teinture à l'équilibre, les différences de comportement de plusieurs colorants pour un système de teinture donné, ou du même colorant sous différentes conditions d'application sont généralement très bien décrites en utilisant le concept d'affinité.

Si l'on assimile la teinture des fibres à un système fermé composé de deux soussystèmes (bain et fibre) séparés par une membrane semi-perméable permettant le passage du colorant alors on a un système discontinu. Le potentiel chimique pour chaque sous-système est le suivant :

$$\mu_s = \mu_s^\circ + RT \ln a_s \qquad \text{en ce qui concerne le bain de teinture}$$
$$\mu_f = \mu_f^\circ + RT \ln a_f \qquad \text{en ce qui concerne la fibre}$$

où *R* est la constante des gaz parfaits, *T* la température absolue, μ le potentiel chimique absolu du système, μ° le potentiel standard et *a* est l'activité.

A l'équilibre,
$$\mu_s = \mu_f$$
 donc : $\mu_s^\circ - \mu_f^\circ = RT \ln\left(\frac{a_f}{a_s}\right)_{\text{équilibre}}$ (I.7)

Pour des systèmes thermodynamiquement réversibles tels que celui de la teinture avec les colorants dispersés, l'équation de base est donc la suivante :

$$-\Delta\mu^{\circ} = RT \ln \frac{a_f}{a_s} \tag{I.8}$$

Le terme (- $\Delta \mu^{\circ}$) est appelé affinité et est défini comme étant la différence entre le potentiel chimique du colorant sur la fibre et le potentiel chimique correspondant dans le bain de teinture.

Généralement, on assimile les activités aux concentrations donc l'équation (I.8) devient :

$$-\Delta\mu^{\circ} = RT \ln \frac{C_f}{C_s} \tag{I.9}$$

Dans le cas des colorants dispersés, l'isotherme de répartition du colorant entre la fibre et le bain est généralement décrit par l'équation de Nernst (chapitre I-3.2.2) où le coefficient de partage K est défini par :

$$K = \frac{C_f}{C_b} \tag{I.10}$$

où C_f et C_b sont respectivement les concentrations en colorant dans la fibre et dans le bain.

L'expression de l'affinité est alors la suivante :

$$\Delta \mu^{\circ} = RT \ln K \tag{I.11}$$

Cette grandeur constitue le « moteur » de la cinétique du processus de teinture.

b/ Enthalpie de teinture $\Delta \mathbf{H}^{\circ}[48]$

La deuxième grandeur thermodynamique qui est importante pour décrire le processus de teinture est le changement d'enthalpie du système quand la sorption se produit. En pratique, il permet de décrire l'influence de la variation de température sur la position de l'équilibre bain - fibre.

Elle peut être définie comme étant l'énergie absorbée lors d'un processus se déroulant à pression constante.

Dans la majorité des systèmes de teinture, ΔH° est négatif (*i.e.* la teinture est un processus exothermique) donc une élévation de température aboutit à une diminution de la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre c'est-à-dire à une affinité moins importante.

L'obtention de l'enthalpie standard de teinture se fait généralement de manière calculatoire à partir des valeurs de l'affinité standard à différentes températures. En effet, la température T, l'affinité $\Delta \mu^{\circ}$ et la chaleur de teinture ΔH° sont reliées par l'équation suivante :

$$\Delta H^{\circ} = \frac{\delta(\Delta \mu^{\circ} / T)}{\delta(1/T)} \tag{I.12}$$

L'enthalpie de teinture à une température donnée peut donc être obtenue graphiquement en déterminant la pente de la courbe donnant $\Delta \mu^{\circ}/T$ en fonction de 1/T à la température correspondante.

L'équation précédente (I.12) peut être utilisée pour calculer la valeur de ΔH° uniquement si les valeurs des affinités correspondant aux différentes températures sont connues.

Si les conditions expérimentales sont choisies de telle manière que les concentrations en colorant dans la fibre soient les mêmes pour deux températures T_1 et T_2 et si l'on se place dans le cas des colorants non ioniques avec un isotherme de sorption linéaire alors :

$$\Delta H^{\circ} = \frac{\left(\frac{\Delta \mu^{0}_{1}}{T_{1}} - \frac{\Delta \mu^{0}_{2}}{T_{2}}\right)}{\left(\frac{1}{T_{1}} - \frac{1}{T_{2}}\right)} = \frac{RT_{1}T_{2}}{(T_{2} - T_{1})} \ln \frac{K_{T_{2}}}{K_{T_{1}}}$$
(I.13)

c/ Entropie de teinture ΔS°

Le troisième paramètre thermodynamique important est le changement d'entropie du système (ΔS°).

Le calcul de l'entropie ne peut se faire directement dans la mesure où l'on a affaire à des systèmes très complexes. On doit avoir recours à la fonction de Gibbs :

 $\Delta\mu^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$

Etant donné qu'il n'y a aucun moyen expérimental pour mesurer le changement d'entropie, il est donc nécessaire de calculer sa valeur à partir des mesures de $\Delta \mu^{\circ}$ et ΔH° .

En plus des incertitudes de mesure (liées aux erreurs expérimentales possibles lors de la détermination de $\Delta\mu^{\circ}$ et de ΔH°), la signification du changement d'entropie est assez mal définie. On considère qu'elle représente une mesure du degré d'orientation et de liberté auquel est soumis le colorant quand il est absorbé par la fibre par rapport à son comportement en solution.

En général, pour les systèmes de teinture, $\Delta S^{\circ} < 0$ ce qui signifie que le système est plus « désordonné » dans le bain que dans la fibre.

En effet, les molécules de colorant ont une grande liberté de mouvement lorsqu'elles se trouvent en solution. Quand les molécules de colorant sont absorbées, elles se disposent de manière ordonnée à l'intérieur de la fibre et s'orientent dans le sens longitudinal de la fibre. Elles ont donc moins de liberté de mouvement et l'entropie diminue. Cette grandeur permet par exemple de comparer le comportement de deux colorants différents sur la même fibre : le colorant ayant la variation d'entropie la plus importante est supposé être mieux fixé ou plus orienté dans la fibre que l'autre colorant.

I-3.3 Vitesse de teinture

La vitesse de teinture représente la masse de colorant absorbé par unité de temps ou en *t* minutes de teinture, et s'exprime généralement en pourcentage d'épuisement du bain.

La caractérisation de cette vitesse peut se faire de différentes manières. La plus simple est de calculer le temps nécessaire pour qu'une certaine fraction de la quantité de colorant à l'équilibre monte sur la fibre. Généralement on évalue ce que l'on appelle le *temps de demiteinture*.

I-3.3.1 Temps de demi-teinture [49, 15]

Le *temps de demi-teinture* noté $t_{1/2}$ correspond au temps que met le système pour absorber la moitié de la quantité de colorant qu'il aura absorbé à l'équilibre. Ce paramètre $t_{1/2}$ permet de comparer plusieurs colorants du point de vue de leur cinétique de montée sur les fibres : plus le temps de demi-teinture est faible, plus la vitesse de teinture est importante donc plus le coefficient de diffusion est élevé.

L'utilisation de $t_{1/2}$ pour décrire la cinétique de teinture présente l'avantage de sa simplicité et définit la vitesse de teinture de manière quantitative. Cependant, bien qu'il permette de comparer rapidement plusieurs colorants, le temps de teinture doit être considéré en conjonction avec la quantité de colorant qui est montée sur la fibre à l'équilibre. En effet, comme le montre la *Figure I.14*, deux courbes de teinture peuvent présenter le même temps de demi-teinture sans pour autant avoir la même courbe de teinture.



Figure I.14 : Colorants ayant le même temps de demi-teinture mais des valeurs d'adsorption à l'équilibre différentes [15]

Le temps de teinture ne peut donc pas être séparé de l'état d'équilibre. Quand on veut pouvoir comparer plusieurs expériences de teinture, il faut donc mentionner la valeur de $t_{1/2}$ mais également le pourcentage de colorant absorbé par la fibre à l'équilibre ou l'épuisement.

I-3.3.2 Influence des conditions de teinture sur la vitesse

a/Influence des facteurs mécaniques [37]

La vitesse d'agitation de la solution a une influence sur la vitesse de teinture puisqu'elle influe sur la vitesse à laquelle les molécules diffusantes de la solution vont vers la surface de la fibre. Bien que l'on ne puisse pas exprimer l'influence de ce paramètre à l'aide d'une loi mathématique, on a pu quantifier le phénomène et dire que plus la vitesse de circulation du bain est importante, plus le système atteindra la situation d'équilibre rapidement.

En effet, si l'agitation est insuffisante, il se forme une couche à la surface de la fibre (chapitre I-4.3.4) qui offre une résistance au passage du colorant depuis le bain de teinture vers la surface de la fibre. Une augmentation de la vitesse de circulation du bain à travers la matière diminue l'épaisseur de cette couche ; on constate donc une augmentation de la vitesse de teinture [50].

b/Influence de la température [12;18]

Comme nous l'avons mentionné précédemment (chapitre I-3.1.2), la vitesse de teinture augmente considérablement avec la température.

L'augmentation de la vitesse suite à l'élévation de la température est associée de façon externe à une augmentation de la solubilité du colorant et de façon interne à une augmentation de la vitesse de diffusion du colorant dans la fibre.

L'élévation de la température se traduit également par une augmentation de la valeur de saturation du colorant dispersé dans la fibre de PET (chapitre I-3.2.2).

c/Influence de l'affinité du colorant [37]

Les colorants de forte affinité diffusent plus lentement que les colorant de faible affinité.

Quand on effectue une teinture avec des colorants de forte affinité, les sections de fil obtenues au début du processus sont teintes en anneaux avec une forte concentration en surface mais une faible pénétration du colorant. En revanche, les colorants de faible affinité diffusent plus profondément avec une concentration en colorant plus faible en surface. Les molécules des colorants ayant une forte affinité ont d'énormes difficultés à migrer vers d'autres sites d'adsorption du fait qu'elles sont fortement attachées à la fibre. Les autres molécules venant du bain de teinture doivent traverser la couronne circulaire ayant teint la fibre pour atteindre les sites de teinture disponibles et qui sont encore dépourvus de colorant. Le milieu offre donc ainsi une résistance au passage du colorant. Ce phénomène ne se produit pas pour les colorants de faible affinité dont les molécules peuvent bouger plus librement.

52

d/Influence de la structure de la fibre [51, 37]

Les difficultés rencontrées pour tenter de relier la structure de la fibre aux propriétés tinctoriales reposent sur le nombre très important de variables qui doivent être contrôlées pendant la fabrication du fil, pendant la préparation des fibres pour la teinture et pendant le processus de teinture proprement dit.

Les polymères ont une structure telle que les molécules de colorant peuvent uniquement pénétrer dans les zones amorphes. Par conséquent, seule une partie du volume de la fibre est accessible au colorant, ce qui peut influencer à la fois la vitesse de teinture et l'état d'équilibre final.

Ainsi, les facteurs importants qui peuvent influer sur la vitesse de teinture sont les différents arrangements possibles des molécules du polymère dans les zones amorphes, par exemple l'orientation des molécules. Cela aboutit à des chemins de diffusion de différentes longueurs et à la tortuosité des zones amorphes.

La vitesse de diffusion d'un colorant est aussi liée à la facilité avec laquelle des « espaces » d'une taille suffisamment grande vont pouvoir se former pour permettre le passage du colorant dans le polymère.

Les différences dans les vitesses de teinture peuvent venir de changements dans l'orientation : les chaînes de polymère les plus orientées offrent une plus grande résistance au mouvement des molécules de colorant. Ainsi, l'étirage augmente l'orientation de la fibre, sa densité et sa cristallinité et a donc une influence directe sur la vitesse de teinture.

Merian [39] a observé que les valeurs de saturation et le coefficient de diffusion moyen pour la teinture du polyester avec les colorants dispersés présentait un minimum pour une température de thermofixation du polyester de 150°C. Plus récemment, Dumbleton [52] a montré que la capacité de diffusion d'un colorant dispersé dans le PET présentait un minimum pour une température de thermofixation d'environ 175°C. Or, la thermofixation aboutit à des modifications dans la cristallinité et dans la taille des cristallites et les changements au niveau de la diffusion sont attribués au changement des propriétés de la fibre.

Pour des fibres qui sont quasiment identiques en ce qui concerne leur structure physique interne (cristallinité, orientation,...), on a observé que la vitesse de teinture des fibres naturelles et synthétiques est liée au titre de la fibre. Ainsi, Cegarra et Puente [53], à

partir d'études sur la teinture du polyester avec les colorants dispersés à 100°C en l'absence de véhiculeur, ont conclu que la vitesse de teinture était principalement influencée par la surface externe de la fibre de polyester et que les filaments avec une surface spécifique élevée étaient teints plus rapidement.

CHAPITRE I-4 : DESCRIPTION DES DIFFERENTES ETAPES INTERVENANT DANS LE PROCESSUS DE TEINTURE

Deux points de vue s'expriment pour tenter d'expliquer le mécanisme de transfert des molécules de colorant depuis les particules de colorant solides jusqu'au substrat.

L'un suggère que le colorant solide est adsorbé à la surface de la matière, d'où il pénètre dans la fibre par un processus de dissolution ou de diffusion à l'état solide ; pour corroborer ceci, on a observé de façon microscopique que les particules de colorant adhéraient à la surface de la fibre et qu'ensuite elles disparaissaient lentement à mesure que l'adsorption avait lieu. Ce point de vue a été confirmé par une observation supplémentaire selon laquelle, si l'acétate est agité avec de la poudre de colorant solide pendant plusieurs jours à 60°C, il est teint. Ces différentes observations, combinées au fait que l'on croyait à l'époque que les colorants dispersés étaient insolubles dans l'eau, ont fait que cette théorie du mécanisme de teinture a été préféré à celle décrite ci-après.

Cette seconde théorie considérait que les colorants dispersés étaient transférés dans la fibre à partir d'une solution diluée entourant les particules, par le même processus que les colorants ioniques c'est-à-dire une théorie de solution aqueuse. Plus tard, on a trouvé que l'adhésion en surface des particules ne se produisait pas toujours et que quand ce phénomène avait lieu, il n'était pas très important. La preuve la plus convaincante qui allait à l'encontre de la théorie de diffusion à l'état solide est venue d'une expérience réalisée par Vickerstaff et Waters qui faisait appel au phénomène de dialyse : une dispersion de colorant solide était maintenue dans un sac de Cellophane qui était à son tour immergé dans le bain de teinture. Une fibre placée dans la solution externe au sac s'est teinte, bien qu'elle n'ait aucun contact avec le colorant solide. Un tel phénomène rend obligatoire la dissolution du colorant dans le bain puisque le colorant à l'état moléculaire seul, et non le colorant sous forme de particules, peut passer à travers les parois du sac. Cet état de fait a été confirmé de façon claire quand on a montré que les colorants dispersés avaient une solubilité dans l'eau quantifiable.

A la suite des précédentes observations, le mécanisme généralement admis pour la teinture des colorants dispersés consiste à dire que le colorant existe sous deux formes dans le bain de teinture : colorant solide et colorant en solution [14].

Les différentes étapes du mécanisme de teinture peuvent être résumées de la manière suivante (*Figure I.15*) :

- Mise en solution et dissolution d'une partie du colorant dans le bain de teinture
- O Diffusion du colorant dissous à travers le bain de teinture jusqu'à la surface de la fibre
- Adsorption du colorant à la surface de la fibre
- Diffusion du colorant à l'intérieur de la fibre



Figure I.15 : Représentation schématique de la teinture du polyester par les colorants dispersés [54]

I-4.1 Processus de dissolution du colorant

La distribution de la taille des particules et la forme cristalline du colorant ont une influence non seulement sur la solubilité mais aussi sur la vitesse de dissolution du colorant dispersé. En effet, comme l'a fait remarquer H. Braun [25], toute modification de la solubilité du colorant, que ce soit une augmentation ou une diminution, entraîne invariablement une modification correspondante de la vitesse de dissolution.

La vitesse de dissolution est ainsi inversement proportionnelle au diamètre des particules de colorant. La dissolution est donc d'autant plus aisée que les particules sont plus petites et offrent une plus grande surface de contact avec l'eau.

Les deux paramètres que sont la solubilité et la vitesse de dissolution peuvent être améliorés par l'utilisation de dispersants qui sont introduits dans la poudre de colorant lors de la fabrication (chapitre I-2.3) [23].

La présence de dispersant entraîne la formation de micelles qui permettent au colorant de passer de l'état de particules à l'état dissous dans la phase aqueuse [23]. Par conséquent, un bain de teinture peut contenir du colorant sous 3 formes différentes :

- le colorant dissous
- le colorant présent dans les micelles
- le colorant « solide » c'est-à-dire sous forme de particules

qui peuvent former l'équilibre suivant [37] :



où le colorant présent dans les micelles peut être considéré comme une réserve en colorant dissous. Ainsi, quand une partie du colorant a été adsorbée par la fibre, le bain de teinture est "réapprovisionné" en colorant par la dissolution du colorant présent dans les micelles.

En plus de l'effet de la taille des particules, un grand nombre d'autres variables peuvent influer sur la vitesse de dissolution notamment la présence d'auxiliaires, la température, l'agitation du bain de teinture,... [55]

I-4.2 Adsorption [14, 56]

La vitesse d'adsorption (ou de désorption) du colorant par les fibres textiles est influencée par plusieurs facteurs physico-chimiques. Si l'on travaille à température constante, ces paramètres sont les suivants :

- × le rayon de la fibre
- × le rapport de bain
- ★ le coefficient de partage (chapitre I-3.2.2)
- × le coefficient de diffusion du colorant aussi bien dans le milieu aqueux que dans la fibre
- ★ la nature du système de teinture (bain infini, fini ou de transition) (chapitre I-5.1)
- × l'épaisseur de la couche de séparation présente à la surface de la fibre (si elle existe)

I-4.3 Diffusion

La diffusion représente le mouvement moléculaire aléatoire d'une substance d'un endroit à l'autre d'un système donné.

Dans un processus de teinture, une phase est constituée de la fibre et l'autre est la solution de colorant dans laquelle la fibre non teinte est immergée. Cependant, le mécanisme de teinture est beaucoup plus complexe qu'un simple processus de transfert du colorant de la solution vers la fibre [14].

I-4.3.1 Modèles théoriques de diffusion [15; 37; 41; 56; 57]

La fibre est un matériau hétérogène et le colorant doit suivre un chemin tortueux pour éviter les régions cristallines dans lesquelles il ne peut pénétrer. En passant dans les zones cristallines du substrat, la molécule de colorant doit se frayer un chemin à travers un réseau de chaînes ou le long des surfaces des régions cristallines et peut même rencontrer des espaces. La diffusion des colorants dans les fibres est liée à l'ordre moléculaire et à la morphologie des fibres. Différentes expériences ont été réalisées pour établir une corrélation entre les coefficients de diffusion et la structure de la fibre et deux modèles principaux ont été développés pour expliquer les mécanismes de migration à l'intérieur des polymères : les modèle des « pores » et le modèle du « volume libre ».



Figure I.16 : Schémas représentant [56] : (a) le modèle des pores (b) le modèle du volume libre

a/Le modèle des pores

Ce modèle assimile la fibre à un réseau de pores interconnectés qui, lorsqu'ils sont remplis d'eau, permettent aux molécules de colorant de diffuser mais également d'être adsorbé à la surface de ces pores. Les chercheurs ont trouvé un intérêt dans ce modèle car il permettait d'expliquer la diffusion des colorants dans les fibres hydrophiles qui gonflent considérablement lorsqu'elles sont immergées dans l'eau.

Si l'on appelle θ la fraction du volume du substrat occupé par les canaux et τ la tortuosité alors le flux de colorant traversant le polymère par unité de temps et selon une seule direction *x* peut s'écrire :

$$J = -\frac{\theta}{\tau} D_i \frac{dC_i}{dC_A} \frac{\partial C_A}{\partial x} = -D_M \frac{\partial C_A}{\partial x}$$
(I.14)

où C_i est la concentration en colorant dans le pore, C_A la concentration en colorant sur les parois du pore et D_M le coefficient de diffusion déterminé expérimentalement.

Ce modèle n'est pas très précis dans la mesure où il considère que la molécule de colorant diffuse sans gêne dans le pore. Mais quand les dimensions de la molécule de colorant sont proches du diamètre des pores, la géométrie du système va imposer des restrictions au mouvement du colorant, phénomène dont le modèle n'a pas tenu compte.

De plus, dans ce modèle, une hypothèse implicite semble être faite selon laquelle les canaux ont une section circulaire. Cependant, la forme plus probable est une ellipse donc pour que le modèle des pores soit applicable, il faut que la molécule de colorant ait une taille légèrement inférieure à celle de l'ellipse.

Cette description du processus de diffusion a donc pour principal défaut que les paramètres de structure du polymère, c'est-à-dire que la taille, la forme et la tortuosité des pores ne sont pas pris en compte. Le rôle joué par la structure du polymère est considéré comme passif, les pores fournissant principalement des surfaces pour l'adsorption du colorant. En revanche, le rôle du solvant est primordial : non seulement il transporte le colorant depuis la solution jusqu'à la surface de la fibre mais il transporte également le colorant à travers le pore vers le site d'adsorption situé sur le polymère.

L'utilisation du modèle des pores pour expliquer le mécanisme de teinture suppose donc que les colorants suivent le chemin de l'eau contenue dans les pores. Ce modèle n'est pas réaliste en ce qui concerne la plupart des fibres hydrophobes et notamment le polyester en raison de l'absence d'un réseau de canaux suffisamment volumineux pour permettre le transport du colorant à travers la fibre (puisque le polyester n'absorbe que de très faibles quantités d'eau : environ 0,4%) et du fait qu'elles sont généralement teintes avec des colorants dont la solubilité dans l'eau est restreinte.

Pour ces systèmes de teinture, une autre théorie a été développée : la théorie du volume libre.

b/ La théorie du volume libre

Le modèle permettant de représenter l'espace inoccupé dans une fibre synthétique est fondé sur le concept de *volume libre*. Le volume libre est le volume qui n'est pas occupé par les atomes de constitution. Cette théorie permet de caractériser la diffusion dans les zones amorphes des polymères pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse.

La théorie du volume libre stipule que le colorant est attiré vers la surface de la fibre et qu'il y reste jusqu'à ce qu'une énergie thermique suffisante soit fournie au système pour permettre au colorant de diffuser dans la fibre. Cela suppose la présence d'un volume libre dont la formation résulte de l'augmentation des mouvements des segments des chaînes de polymère dans la fibre. Pour cela, les segments doivent posséder une énergie suffisante pour vaincre les forces interchaînes et un nombre adéquat de segments doivent bouger pour former un espace de taille suffisante pour être occupé par une molécule de colorant.

Dans la théorie du volume libre, l'énergie d'activation de teinture est définie comme étant l'énergie nécessaire pour qu'un volume libre se crée autour du site. Cette énergie d'activation est très élevée en dessous de 80°C, température qui correspond à la température de transition vitreuse (T_g) du PET. Au delà de T_g , l'énergie d'activation diminue avec l'élévation de la température.

En effet, en dessous de la température de transition vitreuse, les molécules du polymère n'ont pratiquement aucun mouvement donc la diffusion est quasiment impossible. Quand on atteint la température de transition vitreuse, la fibre possède une énergie suffisante pour permettre la rotation des segments des chaînes de polymère. Une fois que ce segment a bougé, l'espace qui a été libéré permet à un autre segment de bouger. Le début du mouvement des segments a lieu sur une gamme de température restreinte qui comprend la température de transition vitreuse.

Les variations des propriétés viscoélastiques et le coefficient de diffusion peuvent donc être directement reliés puisqu'ils sont tous deux contrôlés par la mobilité des segments des chaînes de polymère [57]. Ainsi, une équation semi-empirique décrit la variation des propriétés viscoélastiques des polymères amorphes en fonction de la température, en rapport avec la notion de volume libre (et donc en rapport avec la mobilité des segments des chaînes de polymère). Elle a été établie par Williams, Landel et Ferry, et également par Fujita [58]. Ceux-ci ont démontré que la variation des coefficients de diffusion des n-alkyl acétates à différentes températures à travers le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) pouvait être reliée aux propriétés viscoélastiques selon l'équation :

$$\log \frac{D_T}{D_{T_s}} = \log \frac{\eta_{T_s}}{\eta_T} = \log \frac{1}{a_T}$$
(I.15)

où : $D_{\rm T}$ représente la valeur du coefficient de diffusion à la température T

 η représente la valeur de n'importe quelle propriété du polymère dépendant de la mobilité des segments à cette même température *T*

 T_{g} est la température de transition vitreuse (elle peut être remplacée par toute température de référence se situant au delà de la T_{g})

 $a_{\rm T}$ est le facteur de translation de l'équation de Williams, Landel et Ferry également appelée équation WLF et qui est la suivante :

$$\log a_{\rm T} = \frac{-A(T - T_g)}{B + (T - T_g)}$$
[58] (I.16)

où A et B sont des constantes.

Cette relation WLF reste limitée à un intervalle de température donné :

$$T_{\rm g} < T < T_{\rm g} + 100.$$

Dumbleton *et al.* [52] ont ainsi montré que la diffusion d'un colorant dispersé (Rouge Dispersé 15) dans des fibres de poly(éthylène téréphtalate) était liée à la mobilité des segments des chaînes de polymère.

Deux autres théories montrent également l'influence du volume libre sur les propriétés physiques des polymères :

- la théorie de BUECHE (1962)

Cette théorie également appelé modèle des cavités fait appel au concept de fréquence de sauts d'une position d'équilibre à une autre, créant ainsi un vide. Bueche montre qu'une augmentation de température entraîne une augmentation de la fréquence des sauts.

- la théorie de CHOMPFF (1971)

Cette théorie a pour objectif de rendre compte des variations de la température de transition vitreuse avec la structure sur la base du concept de volume libre.

c/Autre théorie [41;55;59;60]

Hori, Sato et Shimizu [59] ont plus récemment mis en place une nouvelle théorie qui est une combinaison du modèle des pores et du modèle du volume libre. Dans leur étude sur la teinture du polyester avec le Violet Dispersé 1, ils ont montré que les paramètres les plus importants qui influencent le coefficient de diffusion sont l'affinité du colorant, le gonflement de la fibre, le changement d'enthalpie nécessaire à la formation d'un trou (volume libre) et la température de transition vitreuse. Ils ont obtenu l'équation (I.17) qui décrit le coefficient de diffusion D_f .

$$\ln D_f = \ln \frac{\phi_0 \delta^2}{6} + \ln \frac{\theta}{\tau} - \ln K - \frac{\Delta H_H}{RT} - \frac{AB}{B + (T - T_g)}$$
(I.17)

où :

- · le premier terme est un terme de probabilité
- · le second prend en compte le modèle des pores
- · le troisième terme traduit l'affinité colorant / polymère
- · le quatrième décrit la probabilité de formation d'un espace dans le polymère
- et le dernier terme se rapporte à la théorie du volume libre

avec : $\phi_0 = \text{fréquence de saut}$

- δ = distance de saut
- θ = volume des pores
- τ = facteur de "tortuosité" du réseau de pores
- K = coefficient de partage
- ΔH_H = changement d'enthalpie nécessaire pour créer un vide
- A, B =constantes de l'équation WLF

En raison du caractère hydrophobe du polyester et de l'absence d'un réseau de pores suffisamment larges pour permettre au colorant de circuler à travers la fibre, le modèle des pores ne peut être appliqué aux fibres de polyester.

De plus, en dessous de la température de transition vitreuse, la diffusion dans les fibres de polyester est presque inexistante. Au dessus de T_g , les colorants diffusent dans les espaces créés par les mouvements des segments des chaînes de polymère. Comme la teinture du polyester a lieu au delà de la température de transition vitreuse pour que la vitesse de teinture soit suffisante, on utilise le modèle du volume libre.

I-4.3.2 Expression du coefficient de diffusion D

a/*Lois de Fick* [37;61;62]

En début de teinture, le colorant se répartit de manière concentrique dans la fibre avec une forte concentration en colorant en surface et une faible concentration voire aucun colorant à l'intérieur de la fibre.

L'existence d'un gradient de concentration est la raison pour laquelle le colorant « migre » vers le centre de la fibre.

Les lois qui régulent ce processus sont connues sous le nom de lois de Fick, du nom de leur auteur.

La première loi de Fick stipule que le flux d'une molécule de colorant est directement proportionnel au gradient de concentration. Pour un flux monodirectionnel, cela se traduit par l'expression suivante :

$$J_x = -D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{I.18}$$

où J est le flux, $\partial C/\partial x$ est le gradient de concentration et D est une constante appelée coefficient de diffusion. Le signe négatif est dû au fait que la direction du gradient de diffusion est à l'opposé de celle du flux. Ce coefficient de diffusion est généralement exprimé en cm²/s.

Cependant, cette première loi de Fick ne donne aucun renseignement sur la variation de la concentration en colorant en tout point de la matière textile et en fonction du temps qui est l'un des aspects les plus importants de la diffusion. Ce problème a été résolu et a abouti à la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{I.19}$$

si la diffusion a lieu selon une seule dimension c'est-à-dire si on a un gradient de concentration uniquement selon l'axe x.

Cette équation a été obtenue en supposant que D était constant mais généralement, dans un solide, D varie avec la concentration. Dans ce cas, et quand le milieu n'est pas homogène, D varie d'un point à l'autre donc l'équation (I.19) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right)$$
(I.20)

qui est la deuxième loi de Fick pour laquelle le coefficient de diffusion D dépend de la concentration.

Dans le cas de la diffusion dans un cylindre, il faut prendre les coordonnées cylindriques donc :

$$x = r \cos \theta$$
$$y = r \sin \theta$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(rD \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{D}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(rD \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right\}$$
(I.21)

Si l'on considère un long cylindre circulaire pour lequel la diffusion est radiale alors la concentration est uniquement fonction du rayon r et du temps t et l'équation de diffusion est la suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial C}{\partial r} \right) \tag{I.22}$$

b/ Signification de D

Le coefficient de diffusion *D* permet de mesurer les propriétés diffusantes du colorant et la perméabilité de la fibre : il mesure la rapidité de mouvement d'une molécule à travers un milieu donné (ici la fibre) [54 ; 63].

Plus le coefficient de diffusion D est petit, plus la vitesse de teinture est faible. D diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire ou du volume du colorant, il dépend également de la polarité des groupements substituants ou même de la capacité des substituants à former des liaisons hydrogènes avec la fibre [64].

Par conséquent, la plupart des expériences réalisées sur la diffusion du colorant dans les substrats a eu pour objectif de déterminer le coefficient de diffusion, dans un premier temps pour relier ce facteur à la structure du colorant ou de la fibre et ensuite dans le but de calculer la vitesse de teinture ou d'autres propriétés cinétiques du système de teinture à partir du coefficient de diffusion grâce aux équations mathématiques appropriées, ou tout au moins à corréler le comportement tinctorial de colorant à leurs coefficients de diffusion [63].

La *Figure I.17* donne l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion dans différents milieux.



Figure I.17 : Ordre de grandeur des coefficients de diffusion dans les gaz, les solides et les liquides [56]

I-4.3.3 Détermination du coefficient de diffusion [15, 37]

Les coefficients de diffusion peuvent être déterminés de deux manières différentes, qui dépendent des conditions dans lesquelles s'effectuent les mesures : conditions non stationnaires (« non steady state ») ou conditions stationnaires (« steady state »).

a/Diffusion dans des conditions « stationnaires »

Cette méthode s'applique à la diffusion au travers de films fins.

De part et d'autre d'un film, on place deux compartiments l'un contenant la solution de colorant et l'autre la solution sans colorant (bain blanc). On laisse diffuser le colorant à travers le film et on mesure la vitesse de passage du colorant vers le bain blanc.

Il faut noter qu'au bout d'un moment, la vitesse de passage à travers le film est constante. Le temps mis pour atteindre l'état stationnaire permet de calculer le coefficient de diffusion et si on appelle t_1 ce décalage, le coefficient de diffusion D s'exprime selon l'équation (I.23).

$$D = \frac{l^2}{6t_1} \tag{I.23}$$

où *l* est l'épaisseur du film.

Cette méthode présuppose une agitation et un gradient de concentration constants et s'intéresse uniquement au passage du colorant à travers la matière sans tenir compte de la répartition à l'intérieur de celle-ci.

b/Diffusion dans des conditions « non stationnaires »

L'état non stationnaire ou état variable est celui que l'on rencontre le plus fréquemment et qui présente le plus d'intérêt dans le cas de la teinture des fibres textiles. En effet, dans la plupart des processus de teinture, la quantité de colorant fixé est fonction du temps et de la distance par rapport à la surface de séparation entre le bain de teinture et la fibre.

Les méthodes expérimentales permettant l'obtention du coefficient de diffusion sont relativement simples. Elles consistent généralement à teindre la matière à une température constante sous agitation et de déterminer à des intervalles de temps réguliers la quantité de colorant absorbé. Les données nécessaires pour tracer la courbe d'absorption peuvent être obtenues en mesurant la concentration résiduelle en colorant dans le bain de teinture. En soustrayant cette valeur à la quantité initiale de colorant, on peut ainsi calculer la quantité de colorant absorbée. On peut également déterminer directement la quantité de colorant absorbée en extrayant le colorant de la fibre avec un solvant adapté.

La cinétique d'absorption peut être exprimée en grammes de colorant absorbé par kilogramme de matière sèche (g/kg), en pourcentage d'épuisement par rapport à la quantité initiale de colorant ou par le rapport $\frac{M_t}{M_{\infty}}$, où M_t est la quantité de colorant absorbé pendant le temps t et M_{∞} la quantité maximale de colorant absorbé par la fibre à l'équilibre.

Cette méthode suppose donc une vitesse d'accumulation du colorant et un gradient de concentration variables au cours du temps et peut s'appliquer aux films fins, aux sphères et aux cylindres.

L'expression mathématique du coefficient de diffusion dans le cas de la teinture des fibres de polyester fait l'objet d'un autre chapitre (chapitre I-5).

I-4.3.4 Couches de séparation lors de la diffusion [14; 50; 65]

La vitesse d'agitation du bain de teinture peut influer sur la vitesse de diffusion du colorant dans la matière en modifiant la vitesse à laquelle les molécules présentes en solution atteignent la surface de la fibre. Ainsi, la vitesse de teinture atteint un maximum quand l'agitation est suffisamment importante.

Quand la vitesse d'agitation est insuffisante, cela se traduit par la présence d'une zone appelée couche de séparation située à la surface de la fibre. Dans cette zone, il existe un gradient de concentration où la concentration en colorant varie d'une concentration équivalente à celle à la surface de la fibre à 99% de la concentration en colorant dans la phase aqueuse.

La Figure I.18 décrit le processus de diffusion du colorant à travers la couche de séparation.

La diffusion a donc lieu depuis une solution de colorant de concentration C à travers la couche de séparation d'épaisseur δ_D jusqu'à la surface de la fibre où la concentration est C' du côté de la phase aqueuse. On suppose que le gradient de concentration est linéaire à l'intérieur de la couche de séparation donc les conditions « stationnaires » s'appliquent et la vitesse de diffusion est donnée par la première loi de Fick.

En revanche, à la surface de la fibre mais côté substrat où la concentration en colorant est C^* , la diffusion a lieu via un gradient de concentration non linéaire et elle est donc décrite par la deuxième loi de Fick.



Figure I.18 : Mécanisme de diffusion dans une fibre avec la présence d'une couche de séparation [14]

Si l'on suppose que l'équilibre s'établit immédiatement des deux côtés de la surface de la fibre, on peut résoudre un système d'équations qui aboutit à l'obtention du paramètre L qui

intervient lors de la diffusion du colorant dans des fibres en présence d'une couche de séparation.

La vitesse de diffusion dans la fibre dépend donc de la valeur du paramètre L qui prend en compte les propriétés de teinture et d'adsorption. Ce paramètre est défini par la relation (I.24).

$$L = \frac{D_s r}{D_f \delta_D K}$$
 [66] (I.24)

où D_s et D_f sont respectivement les coefficients de diffusion du diffusant dans le milieu aqueux et dans le substrat, K est le coefficient de partage, δ_D l'épaisseur de la couche de séparation et r est le rayon de la fibre.

L'étude de la diffusion pour les processus de teinture nécessite donc la connaissance du coefficient de partage (chapitre I-3.2.2).

La valeur de L est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche de diffusion. Par conséquent, on peut augmenter la valeur de L en diminuant l'épaisseur de la couche, ce qui peut être obtenu en augmentant la vitesse de circulation du bain de teinture à travers la matière. La vitesse de diffusion atteint alors une valeur limite lorsque $L \rightarrow \infty$ et dans ce cas, une augmentation de la vitesse d'agitation du bain n'a aucune influence sur la vitesse de teinture qui est simplement contrôlée par la vitesse de diffusion du colorant dans le substrat.

I-4.3.5 Dépendance des coefficients de diffusion par rapport à la concentration

a/ Systèmes réels [14]

Les procédures mentionnées précédemment pour la détermination du coefficient de diffusion supposent toutes que le coefficient de diffusion est constant et indépendant de la concentration en colorant dans la matière. Dans les processus de teinture, plusieurs facteurs contribuent à l'obtention d'un coefficient de diffusion variable, en supplément des facteurs relatifs à la dépendance par rapport à la concentration et à l'affinité par rapport au substrat.
Lors de la teinture, les conditions de diffusion ne sont pas régulières ; la concentration en colorant dans la fibre ne varie pas de manière linéaire avec la distance de pénétration. A chaque instant, on a donc un gradient de concentration à l'intérieur de la fibre. De plus, au début du processus de diffusion, les molécules entrent dans le substrat qui est complètement dépourvu de colorant, alors que les molécules qui vont entrer plus tardivement dans la matière vont devoir diffuser dans un substrat où des molécules de colorant sont déjà présentes, ce qui influence le processus de diffusion.

Comme de nombreux paramètres interdépendants influencent le processus de diffusion, il est difficile de connaître exactement l'influence de chacun d'eux sur la vitesse de teinture donc sur le coefficient de diffusion. Par conséquent, les coefficients de diffusion déterminés en mesurant la quantité totale de colorant absorbé à des intervalles de temps réguliers jusqu'à la valeur d'équilibre sont considérés comme étant des valeurs moyennes et sont désignés sous le nom de coefficients de diffusion apparents notés usuellement D_{app} .

La valeur moyenne de ce coefficient de diffusion apparent, noté \overline{D} , est donnée approximativement par l'expression (I.25).

$$\overline{D} \approx \frac{1}{C_0} \int_0^{C_0} D(C) dC$$
(I.25)

où D(C) représente la relation entre le coefficient de diffusion et la concentration en colorant dans la matière sur la gamme de concentration comprise entre 0 et C_0 .

L'hypothèse selon laquelle \overline{D} et D_{app} sont les mêmes a été testée par Crank et Henry [67; 68] qui ont choisi plusieurs relations possibles entre le coefficient de diffusion et la concentration.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour essayer d'établir une relation entre le coefficient de diffusion et la concentration en colorant. Deux d'entre elles sont présentées ciaprès.

b/ Méthode de la membrane multiple [37]

Une membrane composite composée de feuilles de cellophane serrées les unes contre les autres est immergée dans une solution de colorant sous agitation. Après un temps prédéterminé, on enlève le composite de la solution et chaque couche de cellophane est analysée pour déterminer la quantité de colorant qu'elle contient. Les données obtenues permettent d'établir des courbes donnant la concentration en colorant en fonction de la distance. Ce procédé a été renouvelé pour différents temps de mesure.

Le calcul du coefficient de diffusion s'effectue en appliquant la première loi de Fick :

$$F = -DA \ \frac{\partial C}{\partial x} \tag{I.26}$$

où A est la surface apparente des films en cm².

c/Méthode de Boltzmann-Matano [37]

Cependant, la méthode précédente présente des inconvénients dans la mesure où il existe une interface de séparation entre les différents films ce qui peut fausser les résultats. De plus, cette méthode nécessite la réalisation d'un grand nombre d'expériences.

Ainsi, les courbes donnant la concentration en fonction de la distance peuvent être obtenues par des techniques microdensimétriques en ne faisant qu'une seule expérience de teinture. Cette technique microdensimétrique consiste à faire des coupes de quelques microns d'épaisseur sur un film qui est teint partiellement puis à mesurer directement la densité optique.

Le calcul du coefficient de diffusion se fait à partir de la deuxième loi de Fick avec D variable qui s'exprime sous la forme :

$$D = -2 \frac{d\eta}{dc} \int_0^c \eta \, dc \tag{I.27}$$

où c est la concentration relative ($c = \frac{M_t}{M_{\infty}}$) et η est la variable de Boltzmann : $\eta = \frac{x}{2t^{1/2}}$.

I-4.3.6 Influence de la température sur le coefficient de diffusion

La température à laquelle la teinture a lieu doit être supérieure à la température de transition vitreuse du polymère pour que le mouvement des segments des chaînes de polymère soit possible. En dessous de la T_g , les segments des chaînes du polymère n'ont pratiquement aucun mouvement ce qui augmente la résistance à la pénétration des molécules

de colorant. En effet, on a montré que les vitesses de teinture étaient négligeables en dessous de T_g ; une fois que cette température est atteinte, il se produit une brusque augmentation de la vitesse de diffusion [15].

Certains chercheurs parlent ainsi d'une température de transition de teinture et ils ont montré que les valeurs obtenues pour ces températures sont similaires aux températures de transition obtenues pour des changements dans les propriétés physiques.

Gulrajani et Saxena ont déterminé la température de transition de teinture (T_D) , ont étudié l'influence des produits auxiliaires de teinture (particulièrement celle des véhiculeurs) sur cette T_D et ont établi la relation entre la température de transition vitreuse T_g et T_D .

La diffusion des colorants est presque inexistante à la température correspondante à la T_g de la fibre. Cette diffusion commence réellement à la température T_D qui est supérieure à T_g et qui est définie de la manière suivante :

$$T_{\rm D} = T_{\rm g} + \Delta T_{\rm Dye} \tag{I.28}$$

Leur étude a montré qu'en supplément de la structure de la fibre, le colorant jouait un rôle très important dans la détermination de la valeur de la température de transition. En revanche, les paramètres dont dépend ΔT_{Dye} sont difficiles à quantifier en raison de la nature complexe de l'interaction polymère-colorant [41 ; 69].

On est amené à distinguer le comportement de la matière pour les températures inférieures à la température de transition vitreuse (T_g) où on applique la loi d'Arrhénius du comportement de cette matière pour $T > T_g$ où l'on utilise la loi WLF [70].

L'influence des changements de température s'exprime généralement en termes d'énergie d'activation du processus et peut être traduite par l'équation d'Arrhénius :

$$D_{\rm T} = D_0 \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \tag{I.29}$$

où $D_{\rm T}$ est le coefficient de diffusion observé à la température T, D_0 est une constante (indépendante de la température), R est la constante des gaz parfaits et E est l'énergie d'activation.

Le logarithme de D_T en fonction de 1/T donne donc une courbe linéaire à condition que T soit inférieur à la température de transition vitreuse et E peut être calculé à partir de la pente de la droite.

La diffusion pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse est fondée sur le concept de volume libre (chapitre I-4.3.1.b/) et s'exprime par l'équation (I.30).

$$\log \frac{D_T}{D_{T_g}} = \frac{A(T - T_g)}{B + (T - T_g)}$$
(I.30)

Cette relation WLF reste limitée à un intervalle de température donné : $T_{\rm g} < T < T_{\rm g} + 100.$

CHAPITRE I-5 : CINETIQUE DE TEINTURE MODELES DE DIFFUSION

Ce chapitre a pour objectif d'établir une liste (non exhaustive) des modèles mathématiques existant qui permettent de décrire le processus de teinture afin de savoir sur quelles théories scientifiques se fonder pour mettre en place notre modèle.

Les modèles décrivant la montée des colorants dispersés sur les fibres de polyester font partie majoritairement de deux catégories.

Le premier groupe comprend des modèles où la vitesse de teinture est caractérisée par son coefficient de diffusion *D*. De tels modèles constituent généralement des solutions des lois de Fick avec un certain nombre de conditions initiales.

La seconde catégorie comprend des modèles où la vitesse de teinture est caractérisée par une constante de vitesse k. Ces modèles sont généralement basés sur l'application de cinétiques de réaction au processus entier de teinture [71].

I-5.1 Modèles basés sur l'expression du coefficient de diffusion

Le processus de dissolution du colorant ne fait presque jamais l'objet de traitements mathématiques. Toutefois, Odvarka et Hunkova [72] ont étudié l'influence de la cinétique de dissolution des colorants dispersés sur la cinétique de teinture des fibres de polyester. Ils ont montré que la vitesse de teinture du polyester avec des colorants anthraquinoniques pouvait être limitée par la vitesse de dissolution. Cependant, il faut remarquer que la taille des particules des colorants qu'ils ont utilisés (6-10 µm) est beaucoup plus importante que celle qu'on rencontre généralement dans les dispersions de colorants commerciaux. De plus, leurs expériences ont été réalisées en l'absence de produits auxiliaires.

Ainsi, on suppose généralement que la dissolution est rapide donc la cinétique de teinture est uniquement déterminée par les processus qui ont lieu après l'étape de dissolution [55].

De plus, le coefficient de diffusion du colorant dans la fibre est nettement plus faible que le coefficient de diffusion du colorant dans le bain de teinture. La vitesse de teinture est donc contrôlée par la vitesse de diffusion du colorant dans la fibre, à moins que la couche de séparation qui existe à la surface de la fibre ne soit très épaisse. Dans ce cas, la vitesse de teinture est influencée à la fois par la vitesse de diffusion du colorant dans le milieu aqueux et dans la fibre. Les modèles mathématiques existant concernent donc majoritairement la diffusion du colorant dans la fibre.

Cependant, l'utilisation de telle ou telle équation mathématique nécessite la connaissance de la nature du système de teinture rencontré.

I-5.1.1 Systèmes de teinture [66; 73; 74; 75]

Selon l'état du colorant en solution en début et en fin de teinture (colorant dissous, colorant dans les micelles ou colorant sous forme de particules), différents types de bain peuvent se rencontrer :

a/ Le bain de teinture infini

Dans ce type de bain, la solution est saturée en colorant tout au long de la teinture c'est-à-dire qu'il possède les caractéristiques suivantes :

- ✓ le colorant sous forme de particules est constamment en excès
- ✓ la concentration en colorant dissous est constante pendant toute la teinture
- ✓ la concentration en colorant à la surface de la fibre reste inchangée

On a un bain de type infini si la condition (I.31) est vérifiée.

$$C_0 \ge C_{\text{sat}} \left[1 + (1/\alpha) \right]$$
 (I.31)

où C_0 représente la concentration initiale totale en colorant dispersé (à la fois le colorant dissous et le colorant sous forme de particules), C_{sat} est la solubilité de saturation du colorant dans le milieu aqueux et α est défini par :

$$\alpha = \frac{1 - E_{\infty}}{E_{\infty}} \qquad \text{et} \qquad E_{\infty} = \frac{C_0 - C_{\infty}}{C_0}$$

avec : E_{∞} l'épuisement à l'équilibre

et C_{∞} la concentration en colorant à l'équilibre

ou par : $\alpha = \frac{Q}{K_{\infty}}$ où Q est le rapport de bain et K_{∞} le coefficient de partage.

b/ Le bain de teinture fini

Dans ce cas, la solution de colorant est insaturée dès le début de la teinture :

- ✓ tout le colorant présent en solution se trouve sous forme dissoute
- ✓ la concentration en colorant dissous diminue tout au long de la teinture
- ✓ la concentration en colorant à la surface de la fibre diminue elle aussi

Un bain fini est obtenu si :

$$C_0 \le C_{\text{sat}} \tag{I.32}$$

c/Le bain de teinture de transition

La solution de colorant est saturée en début de teinture mais devient insaturée en cours de teinture donc :

- ✓ dans un premier temps, la diffusion dans la fibre a lieu avec une concentration en colorant à la surface de la fibre constante et avec la présence de colorant solide en excès
- ✓ puis, à un moment donné, le bain contient uniquement du colorant dissous (tout le colorant solide a été dissous dans les micelles) et la concentration en colorant dissous commence alors à diminuer jusqu'à la fin de la teinture

On passe donc d'un bain de teinture infini à un bain de teinture fini d'où le nom de bain de transition.

Un bain de transition se rencontre si :

$$C_{\text{sat}} < C_0 < C_{\text{sat}} [1 + (1/\alpha)]$$
 (I.33)

Donc d'après les relations données précédemment, le type de bain que l'on peut rencontrer dépend de la concentration initiale en colorant dans le bain, de la solubilité de

77

saturation du colorant dans le bain, du rapport de bain et du coefficient de partage du colorant entre le bain et la fibre.

I-5.1.2 Equations de diffusion [66 ; 76 ; 77 ; 78 ; 79 ; 80]

Le coefficient de diffusion a plus de signification que des paramètres empiriques tels que le temps de demi-teinture ou les constantes de vitesse [15].

Comme de nombreux paramètres influencent la montée du colorant sur la fibre, les expériences sont généralement réalisées avec un nombre de variables minimal ; les vitesses de teinture sont déterminées à température constante et avec des conditions expérimentales qui ne changent pas pendant l'expérience.

Les équations de diffusion décrites ci-après sont des solutions de la deuxième loi de Fick obtenues en ayant fait plusieurs approximations.

a/ Equations de bain infini

La montée isotherme des colorants dispersés sur les fibres de polyester dans le cas d'un bain infini a été étudiée par Hill et Newman.

a.1/ Equation de Hill : vitesse d'agitation du bain suffisante

Si la teinture a lieu dans des conditions telles que la vitesse de circulation du bain est suffisamment importante pour qu'aucune couche de séparation n'existe à la surface de la fibre, on peut appliquer l'équation de Hill (I.34).

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\beta_n^2} \exp(-\beta_n^2 (D_f t/r^2))$$
(I.34)

où: M_t est la concentration en colorant dans la fibre au temps t

 M_{∞} est la concentration à l'équilibre

 D_f est le coefficient de diffusion du colorant dans la fibre (cm²/s)

t est le temps de teinture (s)

r est le rayon de la fibre (cm)

 β_n sont les racines positives non nulles de l'équation: $J_0(\beta_n) = 0$

et J_0 est la fonction de Bessel à l'ordre 0

Pour aboutir à cette équation, les hypothèses suivantes ont été émises :

- @ la fibre est un cylindre de longueur infinie, stable et homogène
- e le coefficient de diffusion est une grandeur constante, indépendante de la concentration
- l'isotherme de sorption est linéaire
- 📽 il n'existe aucune couche de séparation à la surface de la fibre

Toutefois, il peut arriver qu'en pratique, toutes ces conditions ne soient pas remplies et en particulier que le passage du bain à travers la matière ne soit pas suffisamment rapide. Il se crée ainsi un gradient de concentration entre le colorant dans le bain et le colorant à la surface de la fibre, appelé couche de séparation, et qui va avoir pour effet de retarder l'adsorption du colorant par la fibre (chapitre I-4.3.4).

a.2/ Equation de Newman : vitesse d'agitation du bain insuffisante

Newman a été le premier à fournir une solution mathématique (I.35) permettant de prendre en compte l'influence de la couche de séparation sur le transport du colorant jusqu'à la fibre.

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4 \exp(-\beta_{n}^{2} (D_{f} t/r^{2}))}{\beta_{n}^{2} (1 + \beta_{n}^{2}/L^{2})}$$
(I.35)

où : le paramètre sans dimension *L* a été défini précédemment (équation I.24)

les valeurs β_n sont les racines positives non nulles de l'équation :

$$\beta_n J_1(\beta_n) - L J_0(\beta_n) = 0$$

et J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel à l'ordre 0 et à l'ordre 1

Quand la vitesse d'écoulement est très grande, l'épaisseur de la couche de séparation tend vers 0 et la valeur de L tend vers l'infini. L'équation (I.35) est alors équivalente à celle de Hill.

b/ Bain de teinture fini

La condition de bain infini est fréquemment utilisée parce que les solutions des équations de diffusion sont relativement simples. Cependant, en pratique, le bain s'épuise au fur et à mesure que la diffusion a lieu. La concentration dans le bain diminue donc la

79

condition selon laquelle la concentration à la surface de la fibre est constante doit être remplacée par le fait que la concentration totale en colorant dans le système (fibre et bain) est constante. En pratique, on se trouve donc plus fréquemment dans le cas de bains finis.

b.1/ Equations de Wilson et Crank : vitesse d'agitation du bain suffisante

C'est d'abord Wilson qui a traduit de manière mathématique le processus de teinture dans le cas des bain finis soumis à une vitesse d'agitation suffisante (I.36).

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha (1+\alpha) \exp(-q_{n}^{2} (D_{f} t/r^{2}))}{4+4\alpha + \alpha^{2} q_{n}^{2}}$$
(I.36)

où : q_n représentent les racines positives non nulles de l'équation : $\alpha q_n J_0(q_n) + 2J_1(q_n) = 0$

Quand l'épuisement du bain est très élevé, l'équation de Wilson possède un grand nombre de termes à sommer; c'est pourquoi l'équation de Crank est préférable quand l'épuisement du bain est important et que $D_f t/r^2$ est faible.

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(1+\alpha)(1-\exp(X^{2})\operatorname{erfc}(X))}{4+\alpha}$$
(I.37)

où erfc est le complément de la fonction d'erreur et X :

$$X = 2\left(1 + \frac{\alpha}{4}\right) \frac{\sqrt{D_f t/r^2}}{\alpha} \tag{I.38}$$

b.2/ Vitesse d'agitation du bain insuffisante

Contrairement à l'équation de Newman qui permet de prendre en compte l'existence potentielle d'une couche de séparation à la surface de la fibre dans le cas de systèmes de bains infinis, il n'existe aucune expression équivalente dans les cas de bains finis. Toutefois, Etters a proposé une méthode de calcul pour résoudre ce problème [74 ; 75 ; 76]. Méthode de calcul :

On cherche à calculer la valeur de $D_f t/r^2$ pour un bain fini ayant une valeur de E_{∞} égale à x comprise entre 0 et 1, et L est égal à une valeur y inférieure à l'infini. On note ce terme de la manière suivante :

 $\chi_0 = \left[D_f t \,/\, r^2 \right]_{(E_\infty = x, \ L = y)}$

De la même manière que précédemment, on note : $\chi_{1} = \left[D_{f}t / r^{2} \right]_{(E_{\infty}=x, L=\infty)}$ qui est obtenu grâce à l'équation de Wilson $\chi_{2} = \left[D_{f}t / r^{2} \right]_{(E_{\infty}=0, L=y)}$ qui est obtenu grâce à l'équation de Newman $\chi_{3} = \left[D_{f}t / r^{2} \right]_{(E_{\infty}=0, L=\infty)}$ qui est obtenu grâce à l'équation de Hill

On calcule les valeurs de χ_1 , χ_2 et χ_3 correspondantes à une valeur donnée de M_t/M_{∞} et la valeur de χ_0 peut être obtenue grâce à l'équation suivante :

$$\chi_0 = \chi_1 + (\chi_2 - \chi_3) \tag{I.39}$$

c/ Bain de transition

Le bain de transition correspond à un système où l'on passe d'un bain de teinture infini à un bain de teinture fini. La transition se produit quand on atteint une certaine valeur de M_{ℓ}/M_{∞} :

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{C_0 - C_{sat}}{C_0 E_{\infty}} \tag{I.40}$$

Quand $M_{t'}M_{\infty}$ est inférieur à cette valeur de transition, on applique l'équation de Hill (ou l'équation de Newman si l'agitation n'est pas suffisante) et quand $M_{t'}M_{\infty}$ est supérieur à cette valeur, on applique l'équation de Wilson.

I-5.1.3 Approximations de Shibusawa [81;82;83]

Le calcul numérique à partir des équations précédentes peut être très long en raison de la convergence très lente des équations dans le cas des faibles valeurs de $D_f t/r^2$ et des calculs très fastidieux pour trouver les valeurs des racines des fonctions de Bessel.

Shibusawa a ainsi cherché à simplifier les équations de Hill et Wilson afin d'obtenir plus aisément les valeurs des coefficients de diffusion. Il a obtenu des approximations de l'équation de Hill en divisant l'intervalle d'application de cette équation en plusieurs sousintervalles et en faisant des approximations sur chacun de ces sous-intervalles au moyen de la méthode de Hastings [81]. Il a appliqué la même technique pour simplifier l'équation de Wilson et a obtenu trois équations polynomiales qui donnent de bons résultats pour E > 0.95; 0.95 > E > 0.76 et 0.76 > E > 0.30 [82].

Finalement, il a abouti à une seule approximation polynomiale pour chaque équation de diffusion [83].

a/Approximation de l'équation de Hill

Le polynôme obtenu par Shibusawa permettant une approximation de l'équation de Hill est :

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} \approx 1 - \left(\frac{1 - 0.77199X}{1 + 0.352474X + 0.64404X^{2} - 0.10277X^{3} + 3.13748X^{4}}\right)^{2}$$
(I.41)
où $X = \left(\frac{Dt}{r^{2}}\right)^{1/2}$

Malgré son apparente simplicité, l'équation ci-dessus donne des résultats extrêmement proches de ceux obtenus avec l'équation de Hill sur l'intervalle presque entier des valeurs de M_{t}/M_{∞} . En effet, l'écart entre les valeurs obtenues avec l'équation de Hill et les valeurs obtenues avec le modèle de Shibusawa présenté ci-dessus est le suivant :

$$\Delta(M_t/M_\infty) = \pm 0,000083 \text{ pour } 0 < M_t/M_\infty < 0,998$$

b/ Approximation de l'équation de Wilson

Shibusawa a obtenu des approximations de l'équation de Wilson sous forme de polynômes (I.42) ; ces équations s'appliquent respectivement pour $0.3 \le 0.76$; $0.76 \le 0.95$ et $E \ge 0.95$.

$$\frac{M_{i}}{M_{\infty}} \approx \frac{A_{1}X + A_{2}X^{2}}{1 + B_{1}X + B_{2}X^{2}},$$
(I.42)
où : $X = \left(\frac{Dt}{r^{2}}\right)^{1/2}$

où A_1 , A_2 , B_1 et B_2 sont des constantes données par des équations polynomiales dépendant de *E* et qui sont les suivantes :

(a) pour 0,300 < E < 0,999
$$A_{1} = \frac{2,25162 - 3,98736E + 1,75105E^{2} + 0,0259566E^{3}}{(1 - 1,78238E + 0.800757E^{2})(1 - E)}$$

(b) pour 0,300 < *E* < 0,750

$$A_2 = \frac{-1,78348 + 3,04775E - 0,505944E^2}{(1 - 1,3343E + 0,573014E^2)(1 - E)^2}$$

$$B_1 = \frac{-0,404617 + 2,05703E}{(1 - 0,0047281E - 1,10306E^2 + 0,635711E^3)(1 - E)}$$

$$B_2 = \frac{0,0387334 - 2,094433E + 3,36082E^2}{(1 - 0,3122132E - 0,967735E^2 + 0,701553E^3)(1 - E)^2}$$

(c) pour 0,750 < E < 0,999

$$A_2 = \frac{-2,49581 + 6,045867E - 3,423834E^2}{(1 - 1,571644E + 0,613618E^2)(1 - E)^2}$$

 $B_1 = \frac{-0.461257 + 2.44642E - 1.8141E^2}{(1 - 1.43609E + 0.49232E^2)(1 - E)}$

$$B_2 = \frac{-0.3460406 - 0.6245808E + 3.31168E^2 - 2.222163E^3}{(1 - 1.597904E + 0.6373573E^2)(1 - E)^2}$$

En comparant les résultats obtenus avec l'équation de Wilson et ceux obtenus avec les approximations ci-dessus, on obtient une précision jusqu'à 4 valeurs significatives sur un intervalle de M_{t}/M_{∞} allant de zéro à environ 0,94, et pour 0,340 < E < 0,999.

Ces deux approximations polynomiales permettent de calculer facilement les valeurs du coefficient de diffusion à partir des valeurs de M_{t}/M_{∞} .

I-5.1.4 Autres approximations des équations de diffusion [14]

Pour surmonter les difficultés liées à l'utilisation des équations de diffusion de base (Hill Wilson,...) plusieurs chercheurs tels que Shibusawa [81], Etters [84] ou Urbanik [85] ont proposé d'autres équations empiriques qui correspondent à l'expression (I.43).

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \exp\left[-k\left(D_f t/r^2\right)^x\right]$$
(I.43)

où les valeurs des constantes x et k peuvent être obtenues à partir de la pente et du point d'intersection des courbes donnant log[-ln(1 - M_t/M_{∞})] en fonction de log($D_f t/r^2$).

Mais cette équation et les expressions similaires qui ont été proposées ne coïncident pas entièrement avec les équations de Wilson et Hill sur toute la gamme des valeurs de M_t/M_{∞} .

Une autre approximation à l'équation de Crank a été décrite par Vickerstaff [14 ; 63] (I.44) et donne parfois de bons résultats pour les premiers temps de l'étape de diffusion.

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 2 \left(\frac{D_f t}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{I.44}$$

D'autres chercheurs ont également proposé des équations correspondant à des approximations de l'équation de Hill [81].

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} \approx 4 \left(\frac{D_{f}t}{\pi r^{2}}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{établic par Kilby [86]} \qquad (I.45)$$

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} \approx 1 - \left(1,13 + 14,3\frac{D_{f}t}{r^{2}}\right)^{-1} \qquad \text{établie par Tsuda [87]} \qquad (I.46)$$

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} \approx 1 - \exp\left\{-\left(5,85\frac{D_f t}{r^2} + 0,346\right)\right\} \qquad \text{établie par Inoue et Suda [88]} \qquad (I.47)$$

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} \approx 2,5461 \left\{ 1 - \exp\left[-0,88625 \left(\frac{D_f t}{r^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\}$$
établie par Urbanik [89] (I.48)

Mais toutes ces équations ne sont pas valables sur toute la gamme des valeurs de $M_{t'}/M_{\infty}$.

I-5.1.5 Expression du coefficient de diffusion

a/Détermination du coefficient de diffusion à partir du temps de demi teinture

Militky et Rais [14 ; 49] ont établi une relation entre les coefficients de diffusion et les temps de demi-teinture. Le coefficient de diffusion n'est pas obtenu directement à partir des équations de Hill et Wilson mais quelques approximations ont été nécessaires.

Au temps de demi-teinture, le coefficient de diffusion peut être déterminé à partir de l'expression (I.49).

$$\frac{Dt_{1/2}}{r^2} = \left(1,36 + \frac{2,64}{1 - E_s}\right)^{-2}$$
(I.49)

où E_s est l'épuisement à l'équilibre.

Cette équation peut être utilisée pour déterminer des coefficients de diffusion pour des valeurs de E_s allant de 0 à 0,999 et si l'on compare les valeurs obtenues à d'autres méthodes de détermination de D, l'écart maximal est de 2,8%.

Bien que les coefficients de diffusion obtenus en appliquant cette équation ne constituent qu'une estimation des coefficients de diffusion réels, ils caractérisent le processus entier de teinture et permettent de comparer différents systèmes de teinture.

b/Expression du coefficient de diffusion en fonction de la concentration [63]

Diverses équations permettant de relier le coefficient de diffusion D et la concentration en colorant dans la fibre ont été développées.

Garvie et Neale [90] ont étudié le processus de diffusion du colorant Bleu FF dans des films de cellulose et ils ont mesuré :

- la vitesse de teinture d'un film de cellulose
- la vitesse de diffusion à travers un seul film
- la vitesse d'absorption dans chaque feuille de cellulose en utilisant la méthode de la membrane multiple (chapitre I-4.3.5.b/)

En analysant leurs résultats, ils ont obtenu la relation suivante :

$$D = D_0 C^{0,5} (I.50)$$

où C est la concentration en colorant dans la cellulose.

Narebska et Ostrowska [91] ont montré que le coefficient de diffusion du colorant Ecarlate P3GL dépendait de façon exponentielle de sa concentration dans la fibre de polyester :

$$D(C) = D_0 \exp(\delta C) \quad \text{où} \quad C = f(r,t)$$
(I.51)

Kojima et Ijima [92] ont calculé la valeur des coefficients de diffusion grâce à la méthode de Matano (chapitre I-4.3.5.c/) et ont ainsi montré que la concentration en colorant dispersé dans le PET avait une influence sur la valeur des coefficients de diffusion.

I-5.2 Modèles de teinture basés sur les cinétiques de réaction [37;93]

En raison de la complexité des équations théoriques (chapitre I-5.1), un grand nombre d'équations empiriques décrivant la cinétique de teinture ont été développées. La température, comme dans toutes les études cinétiques classiques, doit rester constante.

I-5.2.1 Equation parabolique [37]

De toutes les équations existantes décrivant la cinétique de teinture, la plus simple et la plus fréquemment utilisée, notamment par Patterson et Sheldon [94] est celle obtenue à partir de l'équation de diffusion réduite. Celle-ci établit que la quantité de colorant absorbée par unité de masse de fibre pendant le temps t est directement proportionnelle à la racine carrée du temps :

$$M_t = k\sqrt{t} \tag{I.52}$$

Cette équation peut s'adapter à des résultats expérimentaux uniquement pour des temps de teinture allant du début jusqu'au temps de demi-teinture (dans certains cas particuliers, elle peut s'adapter jusqu'à 80% d'épuisement).

I-5.2.2 Equation du premier ordre et forme exponentielle [37; 55; 63]

Dans les cinétiques de teinture, les réactions du premier ordre sont souvent utilisées.

$$\frac{dM_t}{dt} = k \left(M_{\infty} - M_t \right) \tag{I.53}$$

Cette équation suppose que la vitesse de teinture soit directement proportionnelle à la quantité de fibre non teinte, représentée par : M_{∞} - M_t .

En intégrant l'équation précédente, on obtient :
$$\ln\left(1 - \frac{M_t}{M_{\infty}}\right) = -kt$$
 (I.54)

Les résultats expérimentaux de cinétiques réalisées avec un bain de concentration constante (bain infini) s'adaptent très bien à cette équation entre $t_{1/2}$ et la fin de la teinture.

L'équation (I.54) équivaut à la forme exponentielle couramment rencontrée :

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \exp(-kt) \tag{I.55}$$

Cette forme exponentielle simple correspond à l'équation de Newman quand la couche mitoyenne de diffusion est très épaisse (c'est-à-dire quand L tend vers 0).

I-5.2.3 Equation de Vickerstaff [37;81]

Vickerstaff a proposé une équation de type hyperbolique :

$$\frac{1}{M_{\infty} - M_{t}} - \frac{1}{M_{\infty}} = kt$$
(I.56)

dont la forme différentielle est la suivante :

$$\frac{dM_t}{dt} = k \big(M_\infty - M_t \big)^2$$

Cela représente donc une cinétique du second ordre.

Cette équation est idéale pour décrire la vitesse de teinture avec les colorants dispersés ayant lieu dans les conditions suivantes :

- avec un retard de sorption initiale prononcé

- pour une transition d'un bain infini vers un bain fini ayant lieu pour $M_t/M_{\infty} = 0.5$ environ.

I-5.2.4 Equation de Cegarra-Puente [37; 71; 93]

Cette équation est fondée sur la propriété des équilibres de teinture. En effet, dans les processus de teinture, il existe une vitesse de montée du colorant du bain vers la fibre et une vitesse de passage du colorant de la fibre vers le bain, vitesses qui sont égales à l'équilibre.

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} = \left[1 - \exp(-kt)\right]^{1/2}$$
(I.57)

Cette équation de Cegarra-Puente décrit une cinétique de bain infini avec un léger retard de sorption en début de teinture.

I-5.2.5 Equation de Cegarra-Puente modifiée [14; 37; 93]

Bien que l'équation de Cegarra-Puente ait été obtenue à partir de bains ayant une concentration constante (bain infini), elle peut également être utilisée dans le cas de teintures par épuisement si l'on introduit certaines modifications permettant de prendre en compte l'épuisement du bain.

L'une de ces modifications a été réalisée dans la thèse de Valldeperas qui a donc supposé que la vitesse diminuait au cours du temps. Il a ainsi émis l'hypothèse que la vitesse de teinture était directement proportionnelle à une puissance du temps.

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} = \left[1 - \exp\left[-\left(kt\right)^{a}\right]^{1/2}$$
(I.58)

La valeur de l'exposant *a* dépend de l'épuisement et diminue lorsque l'épuisement augmente. La versatilité de cette équation est très grande; elle peut s'appliquer à de nombreux systèmes qui ne suivent pas la loi de Fick.

I-5.2.6 Equation de Mc Gregor [37]

Mc Gregor a étudié le problème du point de vue de la thermodynamique des processus irréversibles appliquée à la teinture. Il considère donc un système discontinu dans lequel la concentration en colorant sur la fibre est uniforme.

On obtient une équation du même type que l'équation du premier ordre précédemment évoquée (I.53).

I-5.2.7 Equation de Rais [93]

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \tanh(kt) \tag{I.59}$$

Cette équation s'applique pour un retard de sorption initial plus important que celui qui est obtenu avec l'équation de Newman quand L tend vers 0 (couche mitoyenne de diffusion très épaisse). Elle ne peut donc pas s'appliquer pour les étapes allant du début au milieu de la teinture.

I-5.2.8 Equation de Hirasawa & Matsumura [55;93]

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} = 1 - \exp\left(-\frac{k}{{M_{\infty}}^{2}}t^{0.8}\right)$$
(I.60)

Cette équation correspond bien à celle de Newman quand L=8 sur la gamme des valeurs de M_t/M_{∞} allant de zéro à environ 0,8. Cette équation s'applique donc à une vitesse de teinture avec les colorants dispersés avec un retard de sorption assez net.

I-5.2.9 Equation d'Etters et Urbanik [12;93]

Etters et Urbanik ont établi une équation (I.61) qui permet de décrire les courbes expérimentales donnant la vitesse de teinture avec les colorants dispersés.

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} = 1 - \exp(-kt^{1/2})$$
(I.61)

Cette équation s'applique à une teinture en colorants dispersés sans retard de sorption initial *i.e.* quand le colorant introduit se dissout entièrement pendant toute la durée de la teinture. Cela se produit par exemple lorsqu'une faible quantité de colorant ayant une solubilité dans l'eau non négligeable est appliquée à haute température et avec un rapport de bain élevé.

I-5.3 Relation entre le coefficient de diffusion et la constante de vitesse

Militky [71] a établi une relation simple (I.62) permettant de calculer le coefficient de diffusion de l'équation de Hill à partir de la constante de vitesse k de l'équation de Cegarra-Puente et à partir de la valeur du rayon r de la fibre.

$$D_f = 0,204 \ k \ r^2 \tag{I.62}$$

Cette équation a été obtenue en faisant des approximations sur les équations de Hill et Cegarra-Puente sur tout l'intervalle $0,1 < M_l/M_{\infty} < 0.95$.

En utilisant cette équation, D_f peut être facilement déterminé pour des systèmes où les conditions de l'équation de Hill sont suivies c'est-à-dire où D_f ne dépend pas de la concentration et où la teinture a lieu dans des conditions isothermes à partir d'un bain infini.

I-5.4 Autres modèles : cinétique de teinture non isotherme [95 ; 96]

De nombreuses recherches ont concerné la cinétique de teinture et de nombreuses équations ont été proposées dans la littérature pour décrire les courbes d'épuisement. Cependant, les études menées ont, pour la plupart, été basées sur des courbes de teinture théoriques isothermes alors que le processus de teinture ne l'est pas.

I-5.4.1 Etude de Popescu

Popescu [95 ; 96] a étudié la cinétique non isotherme dans le cas de la teinture du polyester avec les colorants dispersés. Il a proposé une équation de vitesse pour des expériences réalisées avec un changement continu de la température. En tenant compte de l'équation d'Arrhénius, il obtient :

$$\frac{\delta\alpha}{\delta T} = \frac{1}{\beta} \times f(\alpha) A \exp(-E / RT)$$
(I.63)

où α est le degré de conversion, T la température, β la vitesse de chauffe, A le facteur préexponentiel indépendant de la température, E est l'énergie d'activation du processus et R est la constante des gaz parfaits.

La forme intégrée de cette équation qui permet de décrire la courbe entière d'épuisement est :

$$\int_{0}^{\alpha} \frac{\delta \alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_{0}}^{T} \exp(-E/RT) \delta T$$
(I.64)

qui peut également s'écrire sous forme abrégée :

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \times I(T) \tag{I.65}$$

où $g(\alpha)$ est l'intégrale de conversion et I(T) l'intégrale de température.

Lors de ses expériences, Popescu obtient des coefficients de corrélation éloignés de -1, ce qui indique que la teinture du polyester avec les colorants dispersés ne peut être représentée par une seule réaction. Par conséquent, comme la teinture du polyester suit un mécanisme complexe, on ne peut pas utiliser une seule série de trois paramètres ($f(\alpha)$, E, A) pour décrire toutes les courbes d'épuisement.

On peut toutefois remarquer que l'équation de Popescu prend en compte l'équation d'Arrhénius qui n'est valable qu'à $T < T_g$ ce qui peut expliquer le fait que son équation n'est pas applicable à la teinture du polyester avec les colorants dispersés qui a lieu à $T > T_g$.

I-5.4.2 Etude de Cleve et al. [97]

Le processus de diffusion tridimensionnelle d'un colorant dans une fibre est donc décrit mathématiquement par les équations d'approximation de Hill, Wilson,... qui comparent la diffusion dans une fibre textile à la diffusion dans un cylindre de longueur infinie. Ces modèles ne prennent pas en compte les processus d'adsorption et de désorption et ils sont encore simplifiés dans la mesure où, en décrivant la dépendance de la montée du colorant à l'équilibre par rapport à la racine carrée du temps de teinture, ils négligent le début du processus de teinture.

Pour ces raisons, Cleve et *al.* ont développé un nouveau modèle mathématique qui divise le processus de teinture en des sous-processus rapide et lent. Celui-ci tient compte de la désorption du colorant de la fibre. Le sous-processus rapide décrit le processus d'adsorption, et le sous-processus lent décrit le processus de diffusion à la fois dans et en dehors de la fibre. En utilisant ce modèle, on peut calculer le comportement du colorant lors de sa montée sur la fibre qui est fonction du temps sur tout le cycle de teinture.

Ce modèle mathématique présente donc l'avantage de pouvoir superposer les processus de sorption tels que l'adsorption et la diffusion par des équations mathématiques. Il permet également d'étudier l'influence de différents paramètres tels que la température de teinture, le pH, ... Cleve et *al*. ont montré que ce modèle était valable dans le cas de la teinture du coton avec un colorant direct mais ces résultats sont également valables pour d'autres fibres et d'autres classes de colorant.

I-5.5 Comparaison des différents types de modèles

Les deux types de modèles (modèles de diffusion et modèles cinétiques) ont tous deux leurs avantages et leurs inconvénients. En général, comme nous l'avons vu, les modèles de diffusion sont relativement compliqués mais le coefficient de diffusion est un terme physique qui permet de comparer de manière très précise les différentes expériences de teinture entre elles. Les modèles basés sur les cinétiques de réaction, quant à eux, sont plus simples, et la détermination de la constante de vitesse k est très facilement réalisable en pratique. Toutefois, l'interprétation des constantes de vitesse et leur comparaison avec les coefficients de diffusion posent problème quand on cherche à exploiter les résultats.

Lors de nos recherches, nous nous sommes donc focalisés sur les modèles de diffusion dérivés des équations de Fick et nous avons cherché à améliorer les modèles existant en étudiant l'influence des différents paramètres expérimentaux tels que la température et la concentration initiale en colorant sur la valeur des coefficients de diffusion.

CHAPITRE I-6 : MODELISATION ET IDENTIFICATION

L'objectif de ce chapitre est de présenter la modélisation de la diffusion réalisée dans notre étude puis les différentes méthodes existantes pour identifier le modèle. Nous nous attacherons plus particulièrement au cas de l'optimisation par les Algorithmes génétiques et nous décrirons les différents réglages de la méthode d'optimisation que nous avons utilisés pour l'identification des variables du modèle.

I-6.1 La modélisation [98]

La modélisation est une méthode parmi d'autres pour concevoir ou étudier un système physique ou physico-chimique réel. Dans notre cas il s'agit de modéliser un procédé industriel et plus particulièrement le processus de teinture du polyester à haute température avec les colorants dispersés.

La modélisation informatique n'est pas un substitut aux expérimentations réelles mais un outil complémentaire qui permet de diminuer au maximum les expériences qui sont parfois très coûteuses. Un modèle efficace peut apporter un gain de temps et une économie substantielle dans la conception d'un dispositif.

Mettre au point un modèle mathématique concernant un problème donné implique de suivre un certain nombre d'étapes :

- Identifier les grandeurs les plus significatives du problème et ensuite émettre des hypothèses sur la manière dont ces grandeurs sont reliées. Cela nécessite généralement de simplifier le problème d'origine pour accentuer les caractéristiques qui sont susceptibles d'être les plus importantes.
- Introduire des symboles pour désigner les différentes quantités et ensuite écrire les hypothèses sous forme d'équations mathématiques.
- Résoudre les équations et interpréter leurs solutions comme des réponses au problème d'origine.

• Vérifier les résultats obtenus pour voir s'ils paraissent plausibles et, si possible, pour déterminer s'ils semblent en accord avec les données expérimentales.



Utilisation du modèle pour faire des prévisions

Figure I.19 : Cycle de modélisation

La Figure 1.19 illustre la nature cyclique du processus de modélisation. En effet, le processus peut échouer à l'étape (c) si les équations sont trop compliquées à résoudre. Dans ce cas, il faut revenir à la première étape et essayer de simplifier les hypothèses pour avoir des équations plus simples à résoudre. Il peut également arriver qu'à l'étape (d), les résultats obtenus avec le modèle ne soient pas en adéquation avec les résultats expérimentaux. Si tel est le cas, il faut également repartir à l'étape (a) pour essayer de faire des hypothèses plus réalistes. C'est donc la première étape qui est déterminante et qui est donc la plus laborieuse pour la mise au point d'un processus de modélisation.

I-6.2 L'identification par l'optimisation paramétrique [99; 100]

Le processus d'optimisation comprend 3 étapes : l'analyse, la synthèse et l'évaluation. Tout d'abord, il convient d'analyser le problème et opérer un certain nombre de choix préalables.

- les variables du problème : quels sont les paramètres intéressants à faire varier ?
- l'espace de recherche : dans quelles limites faire varier ces paramètres ?
- les fonctions objectif : quels sont les objectifs à atteindre ?
- la méthode d'optimisation : quelle méthode choisir ?

Il faut choisir une méthode adaptée au problème. Les méthodes d'optimisation peuvent être classées de différentes manières, par exemple les méthodes déterministes et les méthodes non-déterministes.

Les méthodes déterministes sont généralement efficaces quand l'évaluation de la fonction est très rapide, ou quand la forme de la fonction est connue a priori.

Les cas plus complexes (temps de calcul important, nombreux optima locaux, fonctions non-dérivables, fonctions fractales, fonctions bruitées...) seront souvent traités plus efficacement par les méthodes non-déterministes.

I-6.2.1 Méthodes déterministes

La recherche des extrema d'une fonction f revient à résoudre un système de n équations à n inconnues, linéaire ou non :

$$\frac{\partial f}{\partial x_i}(x_1,\dots,x_n) = 0 \tag{I.66}$$

On peut utiliser des méthodes classiques telles que la méthode du gradient mais l'utilisation de ces méthodes nécessite comme étape préliminaire la localisation des extrema. Celle-ci peut être faite, par exemple, sur un graphique ou par une discrétisation fine de l'espace de recherche. La fonction à optimiser est évaluée en chacun des points de discrétisation. La valeur maximale est alors considérée comme une bonne approximation de l'optimum de la fonction. Cette méthode est brutale et le temps de calcul augmentera exponentiellement en fonction du nombre de variables.

I-6.2.2 Méthodes non-déterministes

Ces méthodes font appel à des tirages de nombres aléatoires. Elles permettent d'explorer l'espace de recherche plus finement. Parmi les méthodes existantes, on peut citer :

les méthodes Monte-Carlo : la fonction est évaluée en un grand nombre de points choisis de manière aléatoire.

✤ les méthodes hybrides : on peut par exemple utiliser une méthode classique mais en partant d'un grand nombre de points choisis aléatoirement. On peut ainsi espérer déterminer au fur et à mesure tous les optima locaux de la fonction.

 $rac{l}{\Rightarrow}$ le recuit simulé : on effectue des déplacements aléatoires à partir d'un point initial. Si un déplacement mène à une plus grande valeur de la fonction, il est accepté. Sinon, il est pondéré en utilisant une probabilité : $p = \exp\left(-\frac{|\Delta f|}{kT}\right)$

où Δf est la variation de la fonction, T est assimilé à une température qui décroît au cours du temps et k est une constante.

Cette méthode est fondée sur une analogie avec les processus de recuit utilisés en métallurgie et qui visent à atteindre une configuration d'énergie minimale.

♣ les algorithmes génétiques : le principe est de simuler l'évolution d'une population d'individus divers auxquels on applique différents opérateurs génétiques et que l'on soumet à chaque génération à une sélection. Ces algorithmes sont de plus en plus utilisés dans l'industrie.

C'est cette méthode d'optimisation que nous avons choisie dans la mesure où les algorithmes génétiques sont particulièrement adaptés aux problèmes d'optimisation comportant de nombreux paramètres.

I-6.3 Méthode des algorithmes génétiques [101-104]

Les algorithmes d'optimisation sont généralement limités à des fonctions régulières convexes. Cependant, de nombreuses fonctions sont multi modales, discontinues et non dérivables.

Les algorithmes génétiques permettent de résoudre les problèmes liés à certaines fonctions qui ne possèdent pas de propriétés telles que la continuité ou la dérivabilité.

I-6.3.1 Définition et Terminologie

Les algorithmes génétiques sont des méthodes de recherche stochastiques reposant sur les mécanismes de sélection naturelle et sur le principe fondamental de Charles Darwin : la survie du plus robuste.

Le vocabulaire employé a ainsi été directement emprunté à celui de la théorie de l'évolution et de la génétique :

- les chromosomes sont les éléments à partir desquels sont élaborées les solutions ;
- la *population* est l'ensemble des chromosomes et les populations sont également appelées des générations ;
- la reproduction est l'étape de combinaison des chromosomes ;
- la mutation et le croisement génétiques sont des méthodes de reproduction.

En revanche, d'autres notions sont propres au domaine des algorithmes génétiques :

- l'indice de qualité, également appelé indice de performance (ou fitness en terminologie anglo-saxonne) est une mesure abstraite permettant de classer les chromosomes par ordre décroissant en tant que solution à un problème ;
- la *fonction d'évaluation* est la formule théorique qui permet de calculer l'indice de qualité d'un chromosome.

I-6.3.2 Fonctionnement des Algorithmes Génétiques

Ces algorithmes « manipulent » une population (ou une famille) de solutions et mettent en place un système de survie de la stratégie la plus appropriée pour la recherche des meilleures solutions.

Plus précisément, les algorithmes génétiques recherchent l'espace de solutions d'une fonction à travers l'utilisation d'une évolution simulée c'est-à-dire la survie de la meilleure stratégie.

En général, les individus les plus robustes de la population ont tendance à se reproduire et à survivre jusqu'à la génération suivante, améliorant ainsi les générations successives. Cependant, des individus « inférieurs » peuvent aussi parfois survivre et se reproduire.

Il a également été démontré que les algorithmes génétiques pouvaient résoudre des problèmes linéaires et non linéaires en explorant toutes les régions de l'espace et en exploitant de manière exponentielle les zones les plus prometteuses grâce à la mutation, au croisement et à des opérations de sélection appliquées aux individus de la population.

La procédure suivante formalise le mécanisme général de fonctionnement des algorithmes génétiques :

- \bigcirc Création de la population initiale P_0 de N individus et apport des valeurs des fonctions correspondantes
- ② Incrémentation de la population vers l'étape suivante : $i \leftarrow 1$
- ③ Procédure de sélection des individus de la population $P_i 1$: $P'_i \leftarrow fonction_de_sélection(P_i - 1)$
- ④ Procédure de reproduction de la population P_i' : $P_i \leftarrow fonction_de_reproduction(P_i')$
- S Evaluation de P_i: évaluation(P_i)
- ^⑤ Incrémentation de la population vers l'étape suivante : $i \leftarrow i + 1$



- ⑦ Si le critère d'arrêt est atteint, l'algorithme génétique s'arrête; sinon, l'algorithme retourne à l'étape ③
- ③ Obtention de la meilleure solution ou du meilleur chromosome produit

L'utilisation des algorithmes génétiques nécessite donc la détermination de six éléments fondamentaux : la représentation des chromosomes, la fonction de sélection, les opérateurs génétiques qui constituent la fonction de reproduction, la création de la population initiale, le critère d'arrêt et la fonction d'évaluation. Ces paramètres sont décrits ci-après.

I-6.3.3 Représentation de la Solution

Quel que soit l'algorithme génétique, la représentation du chromosome est nécessaire pour décrire chaque individu de la population étudiée. Le schéma de représentation détermine comment le problème va être structuré dans l'algorithme génétique et permet de connaître les opérateurs génétiques qui vont être utilisés.

Chaque individu ou chromosome est constitué d'une séquence de gènes venant d'un certain alphabet. Un alphabet peut correspondre à des chiffres binaires (0 et 1), des nombres réels, des entiers, des symboles (tels que A, B, C, D,...), des matrices,...

L'algorithme génétique de base mis au point par Holland [102] repose sur la représentation binaire : les chromosomes sont représentés par des chaînes de bits. Le parallèle structurel entre les bits et les bases azotées constituants l'ADN rend plus aisée la compréhension des transformations telles que le croisement et la mutation génétiques.

Cependant les nombres binaires sont pour nous bien moins évocateurs que les nombres réels. La représentation binaire demande donc un effort supplémentaire : l'espace des solutions potentielles doit être transposé dans un espace de solutions binaires en entrée de l'algorithme, et la solution obtenue en sortie doit être reconvertie en une solution réelle afin de pouvoir être interprétée.

à

Ces opérations de conversion sont coûteuses en temps-machine et sont répétées un grand nombre de fois à chaque génération. On discerne donc ici les limites de la représentation binaire.

Depuis lors, le problème de la représentation a été l'objet de nombreuses recherches. Il a été ainsi démontré que des représentations plus « naturelles » sont plus efficaces et donnent de meilleurs résultats. Une représentation utile d'un individu ou d'un chromosome pour la fonction d'optimisation concerne des gènes ou des variables venant d'un alphabet de nombres réels dont les valeurs sont comprises entre les limites inférieure et supérieure des variables. Michalewicz [103] a fait des recherches poussées pour comparer les représentations binaire et en nombres réels des AG. Il a montré que la représentation réelle est plus efficace en termes de temps de calcul. Cette représentation offre également l'avantage d'une meilleure précision avec des résultats plus cohérents en ce qui concerne la reproduction.

Dans le cadre du processus de teinture, les paramètres qui interviennent dans le modèle qui a été établi ont été optimisés en utilisant la représentation réelle des chromosomes.

I-6.3.4 Fonction de Sélection

La sélection des individus pour produire les générations successives joue un rôle extrêmement important dans les algorithmes génétiques. Une sélection probabiliste est réalisée et est fondée sur la performance (ou la qualité) d'un individu de telle sorte que les meilleurs individus ont plus de chances d'être sélectionnés. Un individu d'une population peut être choisi plus d'une fois et tous les individus d'une population ont une chance d'être sélectionnés pour se reproduire à la génération suivante.

Il existe différentes méthodes en ce qui concerne le processus de sélection :

- ▲ la méthode de « la roulette de casino » : chaque chromosome occupe un secteur de la roulette dont l'angle est proportionnel à son indice de qualité
- ▲ les techniques d'échelle
- ▲ la sélection par tournoi

▲ les modèles élitistes

▲ les méthodes de classement (classement linéaire ou classement géométrique)

Une méthode de sélection courante attribue une probabilité de sélection P_j à chaque individu, *j* étant basé sur l'indice de performance. Différentes méthodes existent pour assigner des probabilités aux individus : la roulette de casino, le classement linéaire et le classement géométrique.

La méthode de la **roulette de casino**, développée par Holland [102], a constitué la première méthode de sélection. La probabilité P_i pour chaque individu est définie par :

$$P[\text{ Individu } i \text{ choisi }] = \frac{F_i}{\frac{taille \ pop}{\sum_{j=1}^{i-1} F_j}}$$
(I.67)

où F_i représente l'indice de qualité de l'individu i.

En revanche, les méthodes de classement nécessitent uniquement la fonction d'évaluation pour classer les solutions selon une série ordonnée. Dans ce cas, l'attribution de P_i est fondée sur le rang de la solution *i* quand toutes les solutions ont été classées.

Le classement géométrique normalisé définit P_i par la relation suivante :

$$P[\text{Sélection du } i^{\text{ème}} \text{ individu }] = q' (1-q)^{r-1}$$
(I.68)

où : q = probabilité de sélection du meilleur individu

r = classement de l'individu, l étant le meilleur classement

P = taille de la population

$$q' = \frac{q}{1 - (1 - q)^p}$$

La sélection par tournoi requiert, comme les méthodes de classement, la fonction d'évaluation pour classer les solutions mais cependant, elle n'attribue pas de probabilités aux individus. Cette méthode consiste à sélectionner j individus au hasard dans la population et à

insérer le meilleur de ces j individus dans la nouvelle population. Cette procédure est renouvelée jusqu'à ce que N individus aient été choisis.

I-6.3.5 Opérateurs Génétiques

Les opérateurs génétiques fournissent le mécanisme de recherche de l'algorithme génétique. Les opérateurs sont utilisés pour créer de nouvelles solutions basées sur les solutions existant dans la population.

Il y a deux types fondamentaux d'opérateurs : le croisement et la mutation.

Le croisement prend deux individus et crée deux nouveaux individus alors que la mutation modifie un individu pour produire une seule nouvelle solution.

L'application de ces deux types d'opérateurs et de leurs dérivés dépend de la représentation des chromosomes utilisée.

Soient \overline{X} et \overline{Y} deux vecteurs de dimension *m* correspondant à des individus (parents) de la population.

Si \overline{X} et \overline{Y} sont **binaires**, on définit les opérateurs suivants : la mutation binaire et le croisement simple.

La mutation binaire permute chaque bit pour chaque individu de la population avec une probabilité p_m selon l'équation (I.69).

$$x_i' = \begin{cases} 1 - x_i, & \text{si } U(0,1) < p_m \\ x_i, & \text{autrement} \end{cases}$$
(I.69)

Le croisement simple génère un nombre aléatoire r à partir d'une distribution uniforme de 1 à m et crée deux nouveaux individus (\overline{X} ' et \overline{Y} ') selon les équations (I.70) et (I.71).

$$x_i' = \begin{cases} x_i, & \text{si } i < r \\ y_i, & \text{autrement} \end{cases}$$
(I.70)

$$y_i' = \begin{cases} y_i, & \text{si } i < r \\ x_i, & \text{autrement} \end{cases}$$
(I.71)

Les opérateurs pour les représentations réelles, c'est-à-dire un alphabet de nombres réels, ont été développés par Michalewicz [103]. Pour \overline{X} et \overline{Y} réels, on définit les opérateurs suivants : la mutation uniforme, la mutation non uniforme, la mutation non uniforme multiple, la mutation bornée, le croisement simple, le croisement arithmétique et le croisement heuristique. On appelle respectivement a_i et b_i les bornes inférieure et supérieure pour chaque variable *i*.

La mutation uniforme sélectionne au hasard une variable, j, et la rend égale à un nombre aléatoire uniforme $U(a_i, b_i)$:

$$x_i' = \begin{cases} U(a_i, b_i), & \text{si } i = j \\ x_i, & \text{autrement} \end{cases}$$
(I.72)

La **mutation bornée** sélectionne au hasard une variable, j, et la rend égale soit à la borne inférieure soit à la borne supérieure, et où r = U(0, 1):

$$x_{i}' = \begin{cases} a_{i}, & \text{si } i = j, \ r < 0,5 \\ b_{i}, & \text{si } i = j, \ r \ge 0,5 \\ x_{i}, & \text{autrement} \end{cases}$$
(I.73)

La **mutation non uniforme** sélectionne au hasard une variable, *j*, et la rend égale à un nombre aléatoire non uniforme :

$$x_{i}' = \begin{cases} x_{i} + (b_{i} - x_{i})f(G), & \text{si } r_{1} < 0,5 \\ x_{i} - (x_{i} + a_{i})f(G), & \text{si } r_{1} \ge 0,5 \\ x_{i}, & \text{autrement} \end{cases}$$
(I.74)

où :

$$f(G) = \left[r_2 \left(1 - \frac{G}{G_{\text{max}}} \right) \right]^{\sigma}$$
(I.75)

 r_1, r_2 = nombre aléatoire uniforme compris entre 0 et 1 G = génération courante G_{max} = nombre maximum de générations b = paramètre de forme

L'opérateur de **mutation non uniforme multiple** applique l'opérateur non uniforme à toutes les variables du parent \overline{X} .

Le **croisement simple** appliqué à la représentation réelle est identique à la version binaire présentée ci-dessus à travers les équations (I.70) et (I.71).

Le croisement arithmétique génère deux combinaisons linéaires complémentaires des parents, où r = U(0, 1):

$$\overline{X}' = r\,\overline{X} + (1 - r)\,\overline{Y} \tag{I.76}$$

$$\overline{Y}' = (1-r)\overline{X} + r\overline{Y} \tag{I.77}$$

Le **croisement heuristique** produit une extrapolation linéaire de deux individus. C'est le seul opérateur qui utilise l'information de l'indice de performance. Un nouvel individu, \overline{X}' , est créé en utilisant l'équation (I.78), où r = U(0, 1) et \overline{X} a un meilleur indice de performance que \overline{Y} . Si \overline{X}' est infaisable, c'est-à-dire que la *faisabilité* est égale à 0 comme indiqué dans l'équation (I.80), alors il faut générer un nouveau nombre aléatoire r et créer une nouvelle solution en utilisant l'équation (I.78), sinon on s'arrête. Pour s'assurer de la fin de la procédure, il faut définir une valeur t telle que, après t échecs, les enfants soient égaux aux parents et ensuite on s'arrête.

$$\overline{X}' = \overline{X} + r\left(\overline{X} - \overline{Y}\right) \tag{I.78}$$

$$\overline{Y}' = \overline{X} \tag{I.79}$$

$$faisabilit\acute{e} = \begin{cases} 1, & \text{si } x_i' \ge a_i, & x_i' \le b_i & \forall i \\ 0, & \text{autrement} \end{cases}$$
(I.80)

I-6.3.6 Initialisation, Arrêt et Fonctions d'Evaluation

Les algorithmes génétiques doivent être pourvus d'une population initiale comme on l'a indiqué dans l'étape ① de la procédure décrivant le mécanisme de fonctionnement des algorithmes génétiques (chapitre I-6.3.2).

La méthode la plus courante est de générer des solutions au hasard pour l'ensemble de la population. Toutefois, comme les algorithmes génétiques sont capables d'améliorer de façon itérative les solutions existantes, la population de départ peut contenir quelques bonnes solutions potentielles avec le restant de la population qui comprenne des solutions générées de manière aléatoire.

L'algorithme génétique se déplace de génération en génération en sélectionnant et en reproduisant les parents jusqu'à ce que le critère d'arrêt soit atteint.

Le critère d'arrêt le plus fréquemment utilisé est la détermination d'un nombre maximal de générations.

Une autre stratégie d'arrêt consiste en un critère de convergence de la population. En général, les algorithmes génétiques obligent la population entière à converger vers une solution unique. Quand la somme des écarts entre individus devient plus faible qu'un seuil prédéfini, l'algorithme peut s'arrêter.

L'algorithme peut également se terminer en raison d'un manque d'amélioration de la meilleure solution sur un nombre spécifié de générations.

Une autre possibilité est d'établir une valeur cible pour l'évaluation de la mesure, valeur basée sur un seuil arbitraire. Plusieurs stratégies peuvent être utilisées conjointement.

Des fonctions d'évaluation de différentes formes peuvent être utilisées dans des algorithmes génétiques, avec pour seule nécessité que la fonction puisse classer la population
en une série ordonnée. Cette fonction d'évaluation est indépendante des algorithmes génétiques et permet de rendre compte de la performance de chaque série de solutions générée pendant la recherche.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre II-1 • METHODES DE CARACTERISATION	108
II-1 1 Teinture	108
II-1.2 Colorimétrie	110
II-1 3 Fibre de PET	115
II-1 4 Granulomètre	116
Chapitre II-2 : ETUDE COLORIMETRIOUE PRELIMINAIRE SUR DES	
DISPERSIONS DE COLORANT	
II-2.1 Introduction	
II-2.2 Conditions opératoires	
II-2.3 Etude de la stabilité de dispersions de colorant	
II-2.4 Etude de l'influence des produits auxiliaires sur la colorimétrie des	
dispersions de colorant	
II-2.5 Etude de dispersions de colorants de différentes classes chimiques.	
II-2.6 Conclusions	
Chapitre II-3 : ETUDE COLORIMETRIQUE SUR DES DISPERSIONS DE	
COLORANT CONTENANT DE LA DMF	
II-3.1 Introduction	
II-3.2 Conditions opératoires	
II-3.3 Détermination de la quantité minimale de DMF à ajouter à la dispe	ersion pour
dissoudre entièrement le colorant	
II-3.4 Etude de la stabilité du colorant dispersé solubilisé au cours du tem	ps134
II-3.5 Etude de la stabilité de chacun des colorants à la température	
II-3.6 Conclusions	
Chapitre II-4 : DETERMINATION DES PARAMETRES EXPERIMENTAU	X
NECESSAIRES POUR LA MODELISATION	
II-4.1 Introduction	
II-4.2 Caractérisation du polyester utilisé	
II-4.3 Caractérisation du colorant Bleu Dispersé 56	146
II-4.4 Détermination du coefficient de partage K_{∞} et de la solubilité de sat	uration du
colorant C _{sat}	
II-4.5 Conclusions	
Chapitre II-5 : MODELISATION DU PROCESSUS DE TEINTURE	
II-5.1 Introduction	
II-5.2 Expériences de teinture du PET	
II-5.3 Calcul du coefficient de diffusion D _f	
II-5.4 Modélisation de D_f en fonction des paramètres expérimentaux	
II-5.5 Identification	
II-5.6 Analyse paramétrique	
II-5.7 Discussion	
II-5.8 Conclusions et perspectives	

CHAPITRE II-1 : METHODES DE CARACTERISATION

L'étude bibliographique, particulièrement la partie qui regroupe toutes les équations cinétiques, montre clairement que la cinétique de montée des colorants dispersés sur les fibres de polyester dépend d'un certain nombre de paramètres expérimentaux qui font appel à une connaissance plus précise des caractéristiques du fil, du colorant ou de la répartition du colorant entre la phase aqueuse et le support textile.

L'objectif de ce chapitre est de présenter tous les matériels et techniques employés qui vont nous permettre d'avoir accès à ces grandeurs. Dans un premier temps, nous décrirons les matériels de teinture et de colorimétrie qui seront utilisés lors de toutes nos études expérimentales. Ensuite, les caractéristiques de base du fil de PET seront déterminées grâce à des appareils d'analyse thermique ou mécanique. Enfin, nous avons pu caractériser de manière plus précise l'état du colorant dans le bain par granulométrie.

II-1.1 Teinture

Toutes les expériences nécessitant une montée en température, que ce soient les études de stabilité des dispersions de colorants ou directement les essais de teinture, ont été réalisées sur l'autoclave AHIBA TURBOCOLOR (*Figure II.1*). C'est un autoclave de laboratoire permettant de teindre un seul échantillon à la fois dans une gamme de température allant de 25 à 140°C.



Figure II.1 : Autoclave AHIBA TURBOCOLOR

Description de la machine

1 Tableau de commande composé d'un écran LCD, d'un clavier et de voyants lumineux. Grâce à cet appareil, on peut créer au maximum 50 programmes de teinture différents et chacun d'entre eux peut contenir jusqu'à 60 étapes qui consistent soit en une fonction (remplissage, rinçage, vidage,...) soit en un processus (courbes temps température, réinjections, agitation,...).

2 Récipient de teinture pouvant contenir jusqu'à 900mL de solution. Il est équipé d'un couvercle pour travailler à haute température et d'une soupape de surpression entouré d'un cylindre de plexiglas pour améliorer la sécurité.

3 Système permettant de prélever des échantillons à tout moment pendant le processus de teinture.

4 Une pompe de dosage a été intégrée à l'appareil permettant de réinjecter rapidement le bain dans le récipient de teinture. Il est possible de réinjecter jusqu'à 25mL de solution par minute.

Le principe de fonctionnement de cet appareil est fondé sur un système de pompe centrifuge. Un système magnétique permet au bain de teinture de circuler de manière continue à travers la matière. Le rendement de la pompe peut être régulé et programmé jusqu'à une valeur maximale de 3 litres par minute (cela correspond à 100% d'agitation) et la circulation du bain s'effectue de l'extérieur vers l'intérieur du récipient.

Lors de la teinture, un échantillon du bain est extrait régulièrement au cours du temps grâce au tuyau d'évacuation; la quantité de solution nécessaire pour la mesure au spectrophotomètre est alors prélevée et la solution restante est ensuite réinjectée grâce à la pompe de dosage.

II-1.2 Colorimétrie

II-1.2.1 Introduction à la colorimétrie : loi de Beer-Lambert [63]

La transmission de la lumière à travers des solutions colorées est décrite par deux lois connues sous le nom de loi de Lambert et loi de Beer.

La loi de Lambert établit que la fraction de lumière absorbée par une substance est indépendante de l'intensité de la lumière. Cette loi peut s'exprimer en termes d'épaisseur du milieu absorbant par l'équation :

$$I_T = I_0 e^{-kl} \tag{II.1}$$

où I_T est l'intensité de la lumière transmise à travers une solution d'épaisseur l (en cm), I_0 est l'intensité de la lumière incidente arrivant sur le milieu absorbant, et k est une constante.

La loi de Beer concerne l'influence de la concentration de la substance colorée sur l'absorption de la lumière. Elle établit que l'absorption est proportionnelle au nombre de molécules de la substance absorbante à travers laquelle la lumière passe, c'est-à-dire :

$$I_T = I_0.\mathrm{e}^{-k'c} \tag{II.2}$$

où k' est une constante et c la concentration de la substance colorée (mol.L⁻¹).

Les deux lois peuvent se combiner sous la forme :

$$I_T = I_0 \cdot \mathrm{e}^{-\alpha cl} \tag{II.3}$$

où ε est une constante.

Le pourcentage de transmission est donné par :

$$T = \frac{I_T}{I_0} \times 100 \tag{II.4}$$

La transmission d'une solution n'est pas une quantité très pratique à utiliser pour l'estimation des colorants car elle ne varie pas avec la concentration de manière linéaire. L'utilisation de la densité optique ou de l'absorbance A lui est nettement préférée et A est définie par l'équation :

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I_T} = \log_{10} \frac{100}{T}$$
(II.5)

et en combinant cette équation avec celle de Beer-Lambert, on obtient :

$$A = \varepsilon cl \tag{II.6}$$

où ε est appelé coefficient d'absorption molaire (L.mol⁻¹.cm⁻¹).

II-1.2.2 Spectrophotomètre UNICAM UV4

Le spectrophotomètre UNICAM UV4 est un appareil de spectrophotométrie optique qui comporte :

- une source lumineuse (lampe à hydrogène)
- un monochromateur (système dispersif : prisme ou réseau) permettant de sélectionner une radiation de longueur d'onde déterminée
- un récepteur : une cellule photoélectrique transformant l'énergie lumineuse en énergie électrique
- un appareil de mesure du courant débité (proportionnel au flux lumineux reçu par la cellule)



Figure II.2 : Spectrophotomètre UNICAM UV4

Dans le spectrophotomètre UNICAM UV4, l'intensité de la lumière passant à travers une cuve de verre remplie d'une solution colorée est comparée à l'intensité de lumière passant à travers une cuve similaire contenant la solution de référence.

La lumière est dispersée en un spectre avec un prisme de diffraction et l'on peut choisir la gamme de longueurs d'onde sur laquelle on souhaite effectuer la mesure. Sur ce spectrophotomètre, la capacité de mesure va de 200 à 800nm.

L'instrument est calibré de manière à lire directement la valeur de l'absorbance de la solution étudiée pour la gamme de longueur d'onde préalablement choisie.

II-1.2.3 Spectrophotomètre SF600 PLUS

Le Spectraflash 600PLUS est un spectrophotomètre double faisceau qui permet d'effectuer des mesures aussi bien en mode réflectance qu'en mode transmittance à intervalles de 10 nanomètres sur le spectre du visible (360 à 700nm).



Figure II.3 : Spectrophotomètre SF600 PLUS

La source d'illumination est une lampe au xénon pulsée, filtrée pour fournir une illumination D65 incluant une composante UV pour les mesures de blancheur.

Le système optique de détection se compose d'objectifs et fibres optiques sur le faisceau de référence et le faisceau de mesure. Le faisceau de référence est fixe et collecte la lumière en provenance de la sphère.

Le système d'analyse est un monochromateur double faisceau, basé sur un réseau holographique, utilisant deux barrettes linéaires de photodiodes pour les faisceaux de référence et de mesure.



Figure II.4 : Schéma du système optique du spectrophotomètre SF600 PLUS

Les mesures et la récupération des données se font grâce à un logiciel appelé COLOR TOOLS QC.

Lors de nos expériences, nous utiliserons l'appareil en mode transmittance afin de mesurer le pourcentage de transmission de lumière à travers les solutions de colorant.

II-1.3 Fibre de PET

II-1.3.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La DSC est une méthode d'analyse thermique qui a un très grand nombre d'applications et qui permet en particulier de déterminer les températures, les enthalpies et sauts de capacité calorifique survenant lors d'évènements thermodynamiques tels que les transitions de phases (transition vitreuse, cristallisation et fusion).

L'appareil utilisé est une DSC à compensation de puissance venant de Perkin Elmer, encore appelée DSC7. Il est constitué de deux microfours placés dans le même environnement isotherme et qui contiennent respectivement un échantillon en cours d'étude et un matériau inerte, dit de référence. Ces échantillons sont enfermés dans des creusets métalliques. Les deux fours sont chauffés à la même vitesse.

Lors de l'expérience, l'énergie absorbée ou libérée par l'échantillon est compensée en ajoutant ou en soustrayant une quantité équivalente d'énergie électrique. L'ajustement continu et automatique de la puissance énergétique nécessaire pour maintenir l'échantillon à une température identique à celle de la référence fournit un signal électrique variable correspondant au comportement thermique de l'échantillon. La mesure est donnée directement en milliwatts (mW).

Les expériences ont été réalisées avec des échantillons d'une masse d'environ 10 mg avec une montée en température de 15°C par minute. Le balayage en température s'effectue de 35 à 280°C.

II-1.3.2 Tests mécaniques statiques

Pour ce type de tests, on utilise la machine AUTOTRAC de chez ADAMEL LHOMARGY. Cet appareil permet de réaliser divers types de tests tels que : la traction, la compression ou la flexion, et ce aussi bien sur des fils que sur des tissus.



Figure II.5 : Autotrac

L'objectif étant de mesurer la résistance et l'allongement à la rupture de notre fil de PET, le mode de déformation que nous avons adopté correspond à une traction.

Les essais ont été réalisés sur des fils d'une longueur de 500mm, en utilisant un capteur de 100N. La machine est pilotée à vitesse constante, vitesse qui a été déterminée de manière à ce que la rupture du fil se produise dans les 20 ± 3 secondes.

Le logiciel qui gère l'appareil permet de visualiser directement le pourcentage d'allongement du fil en fonction de la contrainte appliquée (en Newtons).

II-1.4 Granulomètre

Le granulomètre ACCUSIZER 770, fabriqué par Particle Sizing Systems, permet de mesurer la taille des particules présentes dans des dispersions, des émulsions,...

Cet appareil fonctionne sur un mode de comptage optique des particules dans une gamme de mesure allant de 1 à 400 microns.

Les particules traversent une zone illuminée de manière uniforme à partir d'une diode laser ou d'une ampoule à incandescence. Le passage d'une particule dans cette zone produit une impulsion dont l'importance dépend du diamètre moyen de la particule et du principe de détection (dispersion de la lumière ou obturation). L'impulsion détectée est comparée à une courbe de calibration standard, ce qui permet d'en déduire la taille de la particule.

Cet appareil possède un système appelé Autodilution qui permet de diluer automatiquement l'échantillon qui a été injecté jusqu'à la concentration optimale pour la mesure. Puis la solution passe à travers le capteur optique et à la fin de chaque expérience, le granulomètre fournit directement la distribution de la taille des particules présentes dans la solution.

Lors d'une expérience, une quantité du bain de teinture équivalente à 2 ou 3 gouttes est injectée.



Figure II.6 : Schéma du système de comptage et de mesure des particules sur le granulomètre ACCUSIZER 770

CHAPITRE II-2 : ETUDE COLORIMETRIQUE PRELIMINAIRE SUR DES DISPERSIONS DE COLORANT

II-2.1 Introduction

L'un des problèmes majeurs rencontrés lors de la teinture avec les colorants dispersés est lié à leur faible solubilité. Ainsi, les dispersions de colorant, si elles ne sont pas homogènes, peuvent présenter des phénomènes d'instabilité, instabilité qui est accentuée par les facteurs qui interviennent lors de la teinture tels que la température, le temps de teinture,...

Pour pouvoir valider les mesures qui seront faites ultérieurement lors de l'étude cinétique, il s'agit de minimiser tous ces problèmes et pour cela de sélectionner des colorants ne présentant pas ce genre d'inconvénients.

Nous allons donc dans un premier temps étudier un colorant donné utilisé dans le cadre d'études précédentes et plus précisément voir son comportement colorimétrique quand il est soumis à de fortes températures ainsi que sa stabilité au cours du temps. L'influence des produits auxiliaires sur les résultats colorimétriques sera également examinée.

Nous avons ensuite choisi plusieurs colorants de familles chimiques différentes dans le but de voir si leur structure chimique a une influence sur les résultats colorimétriques et donc s'il existe un lien entre la structure chimique et les phénomènes d'instabilité.

II-2.2 Conditions opératoires

On réalise la conduite de teinture standard qui est appliquée pour la teinture du polyester à haute température (chapitre I-3.1.2) :



Figure II.7 : Conduite de teinture utilisée dans ce chapitre

Toutes les dispersions de colorant qui seront prélevées seront analysées au spectrophotomètre UNICAM UV4 qui nous donne directement la courbe d'évolution de l'absorbance sur une gamme de longueurs d'onde allant de 400 à 800nm.

II-2.3 Etude de la stabilité de dispersions de colorant

II-2.3.1 Etude de l'influence de la température sur les résultats colorimétriques des dispersions de colorant

On prépare des solutions contenant respectivement 0,3; 1,2 et 2,4 g/L de colorant Bleu Foron RDGL. On fait subir à ces solutions la conduite de teinture décrite précédemment (*Figure II.7*) et pour chaque concentration, on effectue des prélèvements tous les 10°C lors de la montée en température allant de 60 à 130°C. On laisse refroidir ces solutions et on détermine grâce au spectrophotomètre les courbes d'évolution de l'absorbance sur la gamme de longueurs d'onde étudiée (400 à 800nm). La *Figure II.8* rassemble toutes les courbes obtenues pour les différentes températures de prélèvement pour une solution contenant 1,2g/L de Bleu Foron RDGL.



Figure II.8 : Spectres d'absorption d'une solution contenant 1,2g/L de Bleu Foron RDGL pour différentes températures

Les courbes obtenues avec les autres concentrations sont données en Annexe 3.

Ces courbes montrent une diminution de la valeur de l'absorbance maximale jusqu'à ce que la température atteigne 90°C, ainsi qu'un déplacement de la valeur de la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale vers les longueurs d'onde plus élevées.

H.Braun [105] a lui aussi obtenu le même type de résultats (*Figure II.9*) avec le colorant Orange Dispersé 56 : la valeur d'absorbance diminue jusqu'à la température de 95°C.



Figure II.9 : Spectres d'absorption du Orange Dispersé 56 pour les températures allant de 25 à 130°C [105]

Il a attribué une grande partie de ce phénomène à la diffusion de lumière lors de la mesure colorimétrique. Les particules deviennent plus volumineuses et moins nombreuses c'est-à-dire qu'on observe une croissance des cristaux (chapitre I-2.4). L'absorption des particules diminue au fur et à mesure que leur taille augmente donc la diffusion de la lumière augmente.

Au delà de 95°C, il observe également un nouveau maximum d'absorption et l'absorbance commence à réaugmenter à partir de cette température. Braun attribue ce nouveau maximum d'absorption aux molécules de colorant dissous et considère que ce phénomène est imperceptible si la température est inférieure à 95°C.

Ces expériences nous ont donc permis de mettre en évidence le caractère instable des dispersions de colorant quand la température de mise en œuvre augmente.

II-2.3.2 Etude de la stabilité des dispersions de colorant au cours du temps

Pour étudier la stabilité du Bleu Foron RDGL au cours du temps, nous avons mesuré l'absorbance d'une même solution à plusieurs jours d'intervalle. Pour cela, nous avons pris la solution contenant 1,2g/L de colorant obtenue précédemment à 60°C (*Figure II.10*).



Figure II.10 : Spectres d'absorption d'une solution contenant 1,2g/L de Bleu Foron RDGL chauffée à 60°C pris à différents jours d'intervalle

La même étude a été réalisée pour une solution contenant 1,2 g/L de Bleu Foron RDGL chauffée jusqu'à 60°C (annexe 4).

On observe dans les deux cas (60 et 130°C) une diminution de l'absorbance sur tout le spectre du visible au cours du temps pour une même solution. Il se produit donc une modification de l'état de la dispersion au cours du temps.

Lors de la teinture, il faudra prendre des précautions particulières et donc on préparera la dispersion de colorant uniquement quelques minutes avant son utilisation lors de la teinture.

A présent, il s'agit de savoir si la présence des produits auxiliaires généralement introduits dans le bain de teinture avec les colorants dispersés vont eux aussi avoir une influence sur les courbes d'absorbance du colorant.

II-2.4 Etude de l'influence des produits auxiliaires sur la colorimétrie des dispersions de colorant

Nous étudions l'influence de chaque produit auxiliaire du bain de teinture sur les résultats colorimétriques obtenus au niveau des dispersions de colorant.

On prépare les solutions contenant les produits suivants :

- ✓ 1,2g/L de Bleu Foron RDGL + acide formique de manière à avoir une solution de pH = 4,5 à 5
- \checkmark 1,2g/L de Bleu Foron RDGL + 2g/L de sulfate d'ammonium
- \checkmark 1,2g/L de Bleu Foron RDGL + 1g/L Setamol WS (dispersant)
- ✓ 1,2g/L de Bleu Foron RDGL + acide formique + 2g/L de sulfate d'ammonium + 1g/L Setamol WS

En effet, dans un bain acide (pH < 4) ou dans un bain alcalin, on peut observer des changements de propriétés des fibres de polyester quand elles sont teintes pendant plusieurs heures à 130°C. Ainsi, au delà de pH=8, des teintures à haute température peuvent dégrader les fibres de polyester si ce traitement est prolongé. La gamme optimale de pH se situe entre 4,5 et 6, et c'est aussi la gamme de pH optimale pour assurer la stabilité de la majorité des colorants dispersés [18].

Le sulfate d'ammonium a un effet tampon : il permet de maintenir le bain à un pH constant tout au long de la teinture.

Les quantités ainsi que les produits auxiliaires utilisés correspondent à ce qui est conseillé dans les catalogues de colorant : ici nous nous sommes référés au catalogue Ciba [36].

Chacune des dispersions décrites précédemment a été soumise à la conduite de teinture définie sur la *Figure II.7*. Les spectres d'absorption des différentes dispersions prélevées ont ensuite été établis sur le domaine du visible.

La *Figure II.11* permet de comparer les spectres obtenus pour les différentes dispersions à une température donnée.



Figure II.11 : Spectres d'absorption pour des solutions contenant 1,2g/L de Bleu Foron RDGL prélevées à une température de 60°C

Les courbes correspondant aux autres températures de prélèvement sont données en annexe 5.

L'influence de l'ajout des produits auxiliaires a une influence très faible sur les spectres d'absorption des dispersions obtenues.

Nous allons donc essayer de voir maintenant si l'instabilité des dispersions de colorant observée lors des expériences réalisées dans le chapitre II-2.3 ne serait pas liée à la structure chimique des colorants utilisés.

II-2.5 Etude de dispersions de colorants de différentes classes chimiques

Plusieurs colorants dispersés de structure chimique différente ont été soumis à la conduite de teinture expérimentale (*Figure II.7*). Chacune des solutions contenait 1,2g/L de l'un des colorants répertoriés dans le *Tableau II.1*.

Colorant	Classe chimique	
Bleu Dispersé 73	Anthraquinonique	
Violet Dispersé 57	Anthraquinonique	
Rouge Dispersé 82	Monoazoïque	
Jaune Dispersé 211	Monoazoïque	
Rouge Dispersé 151	Diazoïque	
Jaune Dispersé 42	Nitrodiphénylamine	

Tableau II.1 : Caractéristiques des colorants utilisés

Les formules chimiques précises de ces colorants figurent en annexe 6.

Pour chaque dispersion de colorant, on détermine les spectres d'absorption pour les différentes températures de prélèvement (*Figure II.12*).



Figure II.12 : Spectres d'absorption d'une solution contenant 1,2g/L de Bleu Dispersé 73 pour différentes températures de prélèvement

On observe donc sur la figure une diminution de la valeur de l'absorbance en fonction de la température.

Pour pouvoir visualiser de manière plus précise cette tendance, nous avons tracé la courbe d'évolution de l'absorbance maximale en fonction de la température (*Figure II.13*).



Figure II.13 : Evolution de l'absorbance d'une solution contenant 1,2g/L de Bleu Dispersé 73 en fonction de la température de prélèvement

Pour chacun des six colorants utilisés, nous avons réalisé la même procédure c'est-àdire :

- détermination des spectres d'absorption pour les différentes températures de prélèvement
- détermination de l'évolution de l'absorbance en fonction de la température de prélèvement Tous les résultats obtenus sont donnés en *annexe* 7.

D'une manière générale, on observe une diminution de l'absorbance avec l'augmentation de la température et, pour certains colorants, un déplacement du maximum d'absorbance. Dans le *Tableau II.2* se trouvent regroupées les résultats correspondant à chaque colorant.

Colorant	Température de diminution de l'absorbance	Déplacement du maximum d'absorbance
Bleu Dispersé 73	120°C	non
Violet Dispersé 57	120°C	non
Rouge Dispersé 82	90°C	oui
Jaune Dispersé 211	90°C	oui
Rouge Dispersé 151	110°C	non
Jaune Dispersé 42	90°C	oui

Tableau II.2 : Résultats obtenus avec les différentes dispersions de colorant en ce qui concerne l'absorbance

II-2.6 Conclusions

Cette série d'expériences a permis de mettre en évidence qu'une dispersion de colorant est instable à la température quelle que soit sa structure chimique (anthraquinonique, azoïque ou nitrodiphénylamine).

Les dispersions de colorants dispersés sont également instables car on observe une diminution de l'absorbance au cours du temps. En revanche, la présence des produits auxiliaires que l'on rencontre généralement dans les bains de teinture de la fibre de polyester n'a qu'une influence négligeable sur les spectres d'absorption obtenus.

Ces problèmes ont été mis en évidence au niveau industriel et on a pu attribuer à certains phénomènes leur origine.

Par exemple, il se peut que la dispersion « tourne » c'est-à-dire que l'on observe un changement de la couleur du colorant sous l'effet de la température. Lors de nos expériences c'est ce que l'on a pu remarquer avec la dispersion de colorant Jaune Dispersé 42 qui est devenue rose au fur et à mesure de l'augmentation de la température.

La désagrégation du colorant quant à elle se caractérise par un déplacement du maximum du pic d'absorbance vers les longueurs d'ondes plus faibles (ce que l'on appelle un

effet hypsochrome) ainsi qu'une augmentation de l'absorbance maximale. C'est ce qu'a observé H. Braun avec une dispersion d'orange Dispersé 56 [105] et il a attribué l'apparition d'un nouveau pic d'absorbance aux molécules de colorant dissous.

Ce phénomène d'agrégation / désagrégation est dépendant du temps.

◆ Une stabilité de dispersion insuffisante se traduit par une croissance des cristaux de colorant donc il y a moins de colorant disponible pour la teinture. Pour mettre en évidence ce phénomène de manière pratique, on peut laisser chauffer la dispersion de colorant pendant très longtemps à haute température (par exemple 130°C) et observer s'il existe un dépôt au fond de la cuve de teinture.

La réduction de certaines molécules de colorant peut également avoir lieu. Pour tester si ce problème se produit lorsqu'on chauffe notre dispersion, il suffit d'ajouter du iodate de potassium (0,01g/L) qui va permettre de rétablir le spectre.

La réduction de certaines molécules peut venir des dispersants présents dans les poudres de colorant car les lignosulfonates en particulier sont très réducteurs. Cela affecte notamment certains colorants azoïques [18].

▲ Les changements observés au niveau des spectres d'absorption peuvent être aussi dus au fait que les colorants ne sont pas stables au pH. En général, les colorants anthraquinoniques sont extrêmement stables au pH. Mais environ 50 à 60% des colorants sont moyennement stables c'est-à-dire qu'ils ne supportent pas un pH supérieur à 6. Les colorants les moins stables ont tendance à être ceux qui contiennent des groupements attracteurs d'électrons tels que les groupements nitro, chloro, bromo et cyano adjacents au groupement azoïque [22].

Pour remédier à certains de ces problèmes, il suffit, lors des mesures colorimétriques, de prendre des échantillons du bain de teinture, de les diluer dans un solvant. La diméthylformamide (DMF) permet ainsi de désagréger le colorant qui est alors mis en solution.

Lors des expériences suivantes, nous allons donc effectuer nos mesures colorimétriques en diluant préalablement la dispersion de colorant avec la DMF.

CHAPITRE II-3 : ETUDE COLORIMETRIQUE SUR DES DISPERSIONS DE COLORANT CONTENANT DE LA DMF

II-3.1 Introduction

Après avoir mis en évidence les différents problèmes d'instabilité qui peuvent intervenir lors de la teinture, nous avons sélectionné trois colorants bleus ayant des caractéristiques différentes. Pour pouvoir mesurer la concentration réelle et totale en colorant et ainsi éviter les problèmes de diffusion de lumière liés à la présence de particules de colorant en suspension dans les bains de teinture, nous les avons dilués avec la DMF (diméthylformamide).

Nous avons d'abord cherché à déterminer la quantité minimale de DMF à ajouter à nos dispersions de colorant pour dissoudre entièrement les particules puis à vérifier la stabilité des solutions ainsi obtenues. Cette technique de dissolution avec la DMF sera utilisée lors de toutes les études colorimétriques, que ce soit lors des teintures ou, comme dans cette partie, pour déterminer le comportement des dispersions de colorant soumises à de très hautes températures.

II-3.2 Conditions opératoires

Lors de cette étude, nous avons travaillé avec 3 colorants (Tableau II.3).

Colorant	Classe chimique	
Bleu Dispersé 56	Anthraquinonique	
Bleu Dispersé 79	Monoazoïque	
Bleu Dispersé 183	Monoazoïque	

Tableau II.3 : Caractéristiques des colorants utilisés



Bleu Dispersé 56



Bleu Dispersé 79



Bleu Dispersé 183

II-3.3 Détermination de la quantité minimale de DMF à ajouter à la dispersion pour dissoudre entièrement le colorant

Comme nous l'avons vu précédemment, les particules de colorants ont tendance à s'agglomérer lorsque l'on chauffe les bains de teinture. Pour minimiser ce problème lors des mesures colorimétriques nous avons désagrégé le colorant en le diluant avec un solvant : la DMF (la diméthylformamide).

II-3.3.1 Mode opératoire

Nous avons déterminé les quantités minimales de DMF à ajouter pour des solutions contenant différentes concentrations (1g/L; 1,5g/L; 2g/L) de chacun des 3 colorants.

Chaque solution a été diluée avec des volumes de DMF variables, allant jusqu'à 5, par tranche de 0,25 puis les volumes 5,5 et 6.

On réalise donc les expériences pour la solution mère (sans DMF) et pour les rapports suivants en DMF : 1/0,25; 1/0,5; ...1/5, 1/5,5 et 1/6.

où :
$$rapport = \frac{volume de la solution de colorant}{volume de DMF}$$

On détermine grâce au spectrophotomètre les spectres d'absorption pour chaque concentration en colorant et pour chaque quantité de DMF.

On sélectionne la valeur de l'absorbance maximale puis on trace la figure donnant l'absorbance maximale en fonction du volume de DMF introduit.

II-3.3.2 Résultas obtenus

Les résultats colorimétriques obtenus pour la solution à 2g/L avec les différents volumes de DMF sont les suivants (*Figure II.14*) :



Figure II.14 : Spectres d'absorption de solutions contenant 2,006g/L de Bleu Dispersé 183 avec différents volumes de DMF

On sélectionne les valeurs d'absorbance maximale (λ =590nm dans le cas du Bleu Dispersé 183) et on obtient les résultats suivants (*Figure II.15*) :



Figure II.15 : Absorbance en fonction du volume de DMF pour les solutions contenant différentes concentrations de Bleu Dispersé 183

La même procédure opératoire est suivie pour les deux autres colorants. Les spectres d'absorption obtenus pour ces deux colorants sont donnés en *annexe 8*. En revanche, les graphiques donnant l'absorbance en fonction de la DMF sont donnés sur les *Figures II.16* et *II.17*.



Figure II.16 : Absorbance en fonction du volume de DMF pour les solutions contenant différentes concentrations de Bleu Dispersé 79



Figure II.17 : Absorbance en fonction du volume de DMF pour les solutions contenant différentes concentrations de Bleu Dispersé 56

II-3.3.3 Interprétation des résultats

Pour les trois colorants et pour toutes les concentrations, on observe que l'absorbance croît avec l'augmentation du volume de DMF ajouté, processus que l'on peut associer à la dissolution des particules de colorant dispersé en suspension dans la solution.

Quand toute la quantité de colorant a été dissoute, on atteint alors un palier.

Le rapport minimal entre la quantité de solution et le volume de DMF nécessaire pour dissoudre entièrement le colorant est donné dans le *Tableau II.4* et ce pour chaque colorant et chaque concentration.

	Bleu 56	Bleu 79	Bleu 183
1g/L	1/3	1/2,75	1/2,5
1,5g/L	1/4	1/3	1/2,75
2g/L	1/4,25	1/3	1/3

Tableau II.4 : Quantité minimale de DMF nécessaire pour dissoudre entièrement chaque colorant

A partir de ces valeurs, le système dispersé apparaît donc stable, stabilité qui est nécessaire pour que les résultats de l'analyse spectrométrique soient valables.

II-3.4 Etude de la stabilité du colorant dispersé solubilisé au cours du temps

Pour vérifier que les solutions contenant le colorant et la DMF sont réellement stables et donc que le colorant a effectivement été entièrement solubilisé, on a établi les spectres d'absorption des solutions contenant 2g/L de colorant ainsi que les différents volumes de DMF à une semaine d'intervalle (*Figure II.18*).



Figure II.18 : Comparaison des courbes donnant l'absorbance en fonction du volume de DMF pour les solutions contenant 2,006g/L de Bleu Dispersé 183 prises à une semaine d'intervalle

Les graphiques obtenus pour les deux autres colorants sont donnés en annexe 9.

D'après les courbes obtenues pour la concentration à 2g/L, les mesures d'absorbance sont les mêmes à partir d'un volume de DMF équivalent à :

- \checkmark 1/4,75 pour le colorant 56
- ✓ 1/3,25 pour le colorant 79
- ✓ 1/3,25 pour le colorant 183

donc on peut confirmer que l'on a effectivement atteint la situation d'équilibre à partir de ces valeurs.

Lors tous les essais qui seront faits ultérieurement dans ce chapitre, nous allons utiliser des concentrations inférieures à 1g/L donc les mesures colorimétriques se feront avec des solutions diluées avec 4 volumes de DMF pour 1 volume de solution colorée.

II-3.5 Etude de la stabilité de chacun des colorants à la température

Avant de pouvoir être certains d'avoir validé les mesures colorimétriques et d'avoir éliminé tous les problèmes d'instabilité de nos colorants, il faut encore voir s'il ne se produit pas une croissance des cristaux de colorant.

Pour cela, on va chauffer les dispersions de colorant, les diluer dans la DMF et constater ou non une diminution de la valeur de l'absorbance.

II-3.5.1 Mode opératoire

On va étudier la stabilité des dispersions de colorants dans les conditions opératoires équivalentes à celles que nous utiliserons lors de la teinture.

Composition du bain :

Dans 700ml d'eau distillée, on introduit :

- acide formique (pour avoir un pH compris entre 4,5 et 5)
- 2g/l de sulfate d'ammonium
- colorant dispersé à différentes concentrations (0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 et 0,8g/L)

Conduite de température :

Le bain coloré est soumis à une montée en température progressive avec un palier entre 60 et 130°C, avec des paliers isothermes de 3 minutes tous les 10°C.

L'autoclave a été programmé de manière à chauffer les dispersions de colorant de la manière suivante (*Figure II.19*) :

- entre 25 et 110°C, la température augmente avec un gradient de 6°C par minute
- entre 110 et 130°C, le gradient de température est de 4,5°C/minute
- on continue à chauffer la solution à 130°C pendant encore environ 2h30 à 3 heures



Figure II.19 : Conduite de teinture expérimentale utilisée

On effectue des prélèvements au niveau des paliers isothermes tous les 10°C jusqu'à 130°C puis régulièrement sur le palier à 130°C. Ces échantillons du bain sont ensuite dilués dans 4 volumes de DMF puis analysés au spectrophotomètre.

II-3.5.2 Résultats



Figure II.20 : Spectres d'absorption de solutions contenant 0,810g/L de Bleu Dispersé 79 diluées dans 4 volumes de DMF et pour différentes températures

Pour chaque température et chaque concentration, on a donc accès au spectre d'absorption du colorant (*Figure II.20*).

Les courbes obtenues pour les autres concentrations en Bleu Dispersé 79 sont similaires à la *Figure II.20*.

De même pour les deux autres colorants, on ne s'intéressera qu'à la concentration à 0,8g/L, les résultats pour les différentes concentrations étant comparables. Les courbes obtenues pour les colorants Bleu Dispersé 183 et 56 sont données en *Annexe 10*.

Sur la *Figure II.20*, on sélectionne la valeur du maximum d'absorbance pour chaque température et on peut ainsi obtenir :

- la courbe donnant l'évolution de l'absorbance en fonction de la température (de 25 à 130°C) (*Figure II.21*)
- la courbe donnant l'évolution de l'absorbance au cours du temps quand on se trouve à 130°C (*Figure II.22*)



Figure II.21 : Evolution de l'absorbance de solutions contenant 0,810g/L de Bleu Dispersé 79 diluées dans 4 volumes de DMF en fonction de la température de prélèvement



Figure II.22 : Evolution de l'absorbance de solutions contenant 0,810g/L de Bleu Dispersé 79 diluées dans 4 volumes de DMF au cours du temps à 130°C

La même procédure est réalisée pour les deux autres colorants (Bleu 183 et Bleu 56) et les résultats sont donnés sur les *Figures II.23* à *II.26*.



Figure II.23 : Evolution de l'absorbance de solutions contenant 0,807g/L de Bleu Dispersé 183 diluées dans 4 volumes de DMF en fonction de la température de prélèvement







Figure II.25 : Evolution de l'absorbance de solutions contenant 0,801g/L de Bleu Dispersé 56 diluées dans 4 volumes de DMF en fonction de la température de prélèvement

Figure II.26 : Evolution de l'absorbance de solutions contenant 0,801g/L de Bleu Dispersé 56 diluées dans 4 volumes de DMF au cours du temps à 130°C

II-3.5.3 Interprétation des résultats

He Dans le cas du colorant Bleu Dispersé 79, on observe une diminution de l'absorbance dès 120°C, diminution qui s'accentue fortement à 130°C pour se stabiliser au

bout d'un peu moins d'une heure de chauffe à 130° C : on passe d'une absorbance d'environ 0,4 à une absorbance inférieure à 0,1.

En pratique, on observe effectivement un dépôt important de colorant sur les parois et dans le fond de la cuve de teinture.

En ce qui concerne le colorant Bleu Dispersé 183, la *Figure II.23* ne fait apparaître aucune diminution d'absorbance quand on chauffe jusqu'à 130°C. En revanche, si on continue à chauffer les dispersions pendant plusieurs heures à 130°C on observe une légère diminution de l'absorbance, qui passe d'environ 0,44 pour le premier prélèvement à 130°C à environ 0,38 au bout de 2 heures et demi de chauffe à 130°C.

ℜ Enfin, pour le colorant Bleu Dispersé 56, le fait de chauffer jusqu'à 130°C et même de prolonger cette chauffe pendant 2 heures et demi ne provoque aucun changement au niveau de l'absorbance mesurée.

II-3.6 Conclusions

Nous venons ici d'étudier plus précisément le comportement colorimétrique de trois colorants.

L'utilisation de la DMF comme solvant de nos particules de colorant avant les mesures colorimétriques semble opportune puisqu'elle permet d'éliminer tous les phénomènes liés à l'agrégation et à la désagrégation des particules qui se produisent lors de la montée en température.

Nous avons déterminé la quantité minimale de DMF à ajouter pour dissoudre entièrement les particules de colorant : il faut mettre au minimum 3,25 volumes de DMF dans un volume de solution colorée pour les colorant 79 et 183 et 4,75 volumes de DMF pour le colorant 56 quand on travaille avec des concentrations en colorant de l'ordre de 2g/L.

La stabilité des mélanges (solution colorée + DMF) est effective puisque pour des quantités de DMF supérieures à ces valeurs, on n'observe aucun changement de l'absorbance au cours du temps.

Cependant, l'utilisation de la DMF ne permet de résoudre tous les problèmes liés à l'instabilité des dispersions de colorant. En effet, l'analyse des solutions colorées soumises à un chauffage prolongé à très haute température suivi d'une dilution dans la DMF a permis de mettre en évidence un phénomène de cristallisation sur deux des trois colorants étudiés.

Ce phénomène est particulièrement prononcé pour le colorant Bleu Dispersé 79 et ce dès 120°C (signal d'absorbance final équivalent à environ 20% du signal d'absorbance initial) alors que le Bleu Dispersé 183 ne montre qu'une légère diminution de son absorbance (signal d'absorbance final égal à un peu moins de 90% du signal d'absorbance initial).

En revanche, cette croissance des cristaux de colorant n'apparaît pas pour le colorant Bleu Dispersé 56 puisque son absorbance reste constante.

Les dispersions qui montrent une croissance des cristaux de colorant sous l'action de la chaleur ne pourront être utilisés lors de nos expériences de cinétique de teinture car la cristallisation fait qu'une quantité plus faible de colorant est disponible pour la teinture.

Les conditions de teinture les plus optimales seront donc obtenues lorsque l'on utilisera le colorant Bleu Dispersé 56.
CHAPITRE II-4 : DETERMINATION DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX NECESSAIRES POUR LA MODELISATION

II-4.1 Introduction

A présent que le choix du colorant à utiliser lors des études cinétiques a été effectué, il s'agit maintenant de caractériser le fil de PET. Les modèles de diffusion qui serviront de base à nos études expérimentales nécessitent la connaissance du rayon des monofilaments et la microscopie va nous permettre de mesurer le diamètre de ces filaments. Des analyses thermiques et mécaniques viendront compléter cette caractérisation du PET.

Le suivi cinétique de la teinture correspond à la détermination de la concentration en colorant dans le bain au cours du temps. Le coefficient d'extinction molaire de la loi de Beer-Lambert, qui permet de relier l'absorbance de la solution qui est mesurée au spectrophotomètre à la concentration en colorant correspondante (chapitre II-1.2.1), sera ainsi déterminé.

Enfin, nous établirons, pour chaque température d'étude, l'isotherme de partage ainsi que tous les paramètres qui en découlent c'est-à-dire le coefficient de partage K, la concentration de saturation en colorant dans le bain et dans la fibre (respectivement C_{sat}^s et C_{sat}^f), l'épuisement du bain à l'équilibre E_{∞} .

II-4.2 Caractérisation du polyester utilisé

Le fil que nous allons utiliser provient de chez SETILA (Valence). Il s'agit d'un fil de PET composé de 200 monofilaments, d'un titre de 292 dTex et qui n'a subi aucune torsion.

143



Figure II.27 : Coupe de monofilaments de PET

II-4.2.1 Détermination du rayon de la fibre

La connaissance du rayon d'un monofilament de PET s'avère une donnée indispensable pour pouvoir appliquer les équations de diffusion qui vont nous permettre de modéliser le processus de teinture.

La méthode employée consiste à mesurer le diamètre de 400 monofilaments par microscopie. L'histogramme de répartition des diamètres mesurés est donné dans la *Figure II.28*.



Figure II.28 : Histogramme de répartition des diamètres des monofilaments de PET mesurés par microscopie

Nous obtenons un diamètre moyen de 9,82 µm avec une très bonne précision de 1,5%.

Lors des expériences de modélisation nous utiliserons donc une valeur de r, rayon de la fibre, de 4,9 μ m (soit 0,49.10⁻³ cm) pour le calcul du coefficient de diffusion.

II-4.2.2 Résultats obtenus en analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les résultats obtenus en DSC permettent de mettre en évidence la température de transition vitreuse (T_g) , la température de fusion (T_f) ainsi que le taux de cristallinité du PET.

Une montée en température à partir de l'ambiante laisse seulement apparaître l'endotherme relative à la fusion des zones cristallines. La détection de la T_g nécessite la réalisation d'une trempe.

Ainsi, l'échantillon encapsulé est amené au dessus de son point de fusion à 280°C et son état amorphe est rapidement figé dans la glace à 0°C. Un deuxième passage en DSC est ensuite réalisé dans les mêmes conditions que le premier. La *Figure II.29* reproduit les deux passages effectués avec le fil de PET blanc (non teint).



Figure II.29 : Allure des thermogrammes du fil de PET non teint aux 1^{er} et 2^{nd} passages en DSC

La valeur de T_g obtenue est de 78,5°C et la fusion se produit à 257,5°C.

Le volume du pic de fusion est de 52 $J.g^{-1}$ ce qui correspond à un pourcentage de cristallinité d'environ 45%.

La mesure de la cristallinité des fibres est très intéressante pour étudier et comprendre les mécanismes de teinture car elle permet l'évaluation du pourcentage de zones amorphes, seules régions accessibles aux molécules de colorant.

La même expérience a été réalisée sur le fil teint, contenant environ 12% de colorant (*Figure II.30*). Une légère diminution de la valeur de la température de transition vitreuse a été observée puisque la T_g est de 76°C.

Ce phénomène a également été mis en évidence par d'autres chercheurs, au Japon [106] et en Belgique [107].



Figure II.30 : Allure des thermogrammes du fil de PET teint aux 1^{er} et 2^{nd} passages en DSC

II-4.2.3 Détermination des caractéristiques mécaniques du fil

Pour déterminer la résistance et l'allongement de notre fil de PET, nous avons réalisé 10 essais sur l'appareil AUTOTRAC en appliquant une vitesse d'essai de 450 mm par minute. Les résultats obtenus sont les suivants :

> Résistance moyenne : $10,685 \pm 0,527$ Newtons Allongement moyen : $32,187 \pm 3,750$ %

II-4.3 Caractérisation du colorant Bleu Dispersé 56

II-4.3.1 Détermination de la taille des particules

La répartition de la taille des particules dans le bain de teinture a pu être déterminée grâce au granulomètre et elle est décrite sur la *Figure II.31*.



Figure II.31 : Répartition de la taille des particules dans une dispersion de colorant Bleu Dispersé 56

La valeur moyenne du diamètre des particules semble centrée autour de 1 µm.

La gamme de mesure de l'appareil n'est pas adaptée aux types de bain que nous voulons analyser puisque la taille minimale qui peut être détectée est de $1\mu m$. Néanmoins, cela nous permet d'observer que la dispersion semble assez homogène et que les particules sont de taille relativement petite puisque 98% des particules ont une taille inférieure à $2\mu m$ (chapitre I-2.2.3).

II-4.3.2 Détermination du coefficient d'absorption molaire de la loi de Beer-Lambert pour le colorant Bleu Dispersé 56

Pour les premières études colorimétriques, nous avons utilisé le spectrophotomètre UNICAM UV4. Néanmoins, le laboratoire s'étant équipé entre temps d'un appareil plus performant, le Spectraflash600 PLUS, nous présenterons donc dans ce paragraphe les résultats obtenus avec chacun de ces deux appareils.

Nous avons mesuré l'absorbance de plusieurs dispersions contenant différentes concentrations en colorant : 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 et 0,8g/L et qui ont ensuite été diluées dans la DMF.

Pour chaque concentration, on a déterminé la courbe de l'absorbance maximale en fonction de la température (chapitre II-3.5.2). Puis, on calcule la valeur moyenne des absorbances obtenues pour ces différentes températures pour chaque concentration. On peut alors obtenir le coefficient d'absorption molaire de la loi de Beer-Lambert spécifique au colorant Bleu Dispersé 56.

a/ Coefficient obtenu avec le spectrophotomètre UNICAM UV4

Les résultats obtenus avec ce spectrophotomètre pour la dispersion de colorant Bleu Dispersé 56 sont donnés sur la *Figure II.32*.



Figure II.32 Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration en Bleu Dispersé 56 sur le spectrophotomètre UNICAM UV4

b/ Coefficient obtenu avec le spectrophotomètre Spectraflash 600 PLUS

Les résultats obtenus avec ce spectrophotomètre pour la dispersion de colorant Bleu Dispersé 56 sont donnés sur la *Figure II.33*.



Figure II.33 : Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration en Bleu Dispersé 56 sur le spectrophotomètre Spectraflash 600 PLUS

c/ Expression des relations obtenues

Le colorant Bleu Dispersé 56, lorsqu'il est mis en dispersion, suit la loi de Beer-Lambert selon les relations (II.7) et (II.8).

$$A = 0,4503 C_0$$
 UNICAM UV4 (II.7)

$$A = 0,498 C_0 \qquad \text{Spectraflash } 600 \text{ PLUS} \qquad (II.8)$$

Ces relations vont permettre à tout moment d'avoir accès à la concentration en colorant dans le bain de teinture à partir de la mesure de l'absorbance sur le spectrophotomètre.

II-4.4 Détermination du coefficient de partage K_{∞} et de la solubilité de saturation du colorant C_{sat}

Ces deux paramètres peuvent être déterminés expérimentalement grâce à l'isotherme de sorption (*Figure II.34*).



Figure II.34 : Isotherme de sorption de Nernst à différentes températures [66]

II-4.4.1 Rappels théoriques

a/ Coefficient de partage K_{∞}

Le coefficient de partage traduit la manière dont le colorant se répartit entre le bain de teinture et la fibre.

Dans le cas des colorants dispersés, l'isotherme de sorption prend souvent la forme de l'isotherme de Nernst ce qui signifie qu'il existe une relation linéaire entre la concentration en colorant dans le bain et celle dans la fibre sur une grande gamme de concentrations et ce, jusqu'à ce que la fibre soit saturée en colorant donc :

$$K_{\infty} = \frac{C_f}{C_b} \tag{I.10}$$

où C_f et C_b représentent respectivement les concentration dans la fibre et dans le bain lorsque la situation d'équilibre est atteinte.

b/ Solubilité de saturation C_{sat}

La solubilité de saturation d'un colorant dispersé dans l'eau à une température donnée peut être définie comme la quantité maximale de colorant pur donnant une seule phase homogène quand elle est dissoute dans un volume donné d'eau. Le terme "solubilité de saturation" implique donc que tout ajout supplémentaire de colorant ne sera pas dissous et constituera une phase solide indépendante.

Le point d'intersection entre les deux portions de droite sur la *Figure II.34* définit donc cette solubilité de saturation.

La détermination des isothermes de partage aux différentes températures d'étude nécessite la détermination des quantités de colorant dans le bain et dans la fibre à l'équilibre de teinture. Ainsi, nous allons d'abord décrire la procédure que nous avons suivie pour la teinture.

II-4.4.2 Conditions de teinture

a/ Prétraitement : désensimage du PET

Suivant la phase de transformation, les fibres de polyester contiennent des substances et des salissures de nature très variées, comme des ensimages, des huiles de bobinage, des encollages, des matières grasses,...

Ces substances et salissures insolubles dans l'eau s'avèrent génantes au cours de la teinture ou des autres opérations de l'ennoblissement. Il faut donc les éliminer auparavant par lavage au moyen d'un produit tensioactif ayant une bonne action détergente. Afin de se conformer aux conditions rencontrées en pratique, le lavage préalable sera effectué conformément aux recettes industrielles :

2g/L de carbonate de soude 1g/L de Tinovétine JU (savon)

Ce traitement est réalisé à 70°C pendant 30mn.

Ce lavage sera suivi de plusieurs rinçages pour enlever les restes d'alcali.

b/ Teinture

La composition du bain de teinture est la suivante :

- Volume du bain : 700mL
- Acide formique (pour avoir un pH compris entre 4,5 et 5)
- 2g/L de sulfate d'ammonium

Colorant Bleu dispersé 56

On teint 14g de fil de PET à une température constante. On cherche à déterminer les isothermes de partage pour les différentes températures comprises entre 115 et 135°C (par pas de 5°C) donc on réalisera une teinture pour chacune de ces températures.

c/ Post-traitement

Généralement, le PET teint est débarrassé du colorant déposé à sa surface ainsi que des auxiliaires par un traitement avec des détergents, des réducteurs ou des oxydants pour s'assurer de solidités optimales et également pour améliorer la clarté de la nuance.

Les teintures faites sur PET, particulièrement pour les nuances moyennes à foncés, subissent un lavage en milieu réducteur. Ce traitement consiste à placer la matière teinte dans un bain contenant un agent réducteur et une base :

1g/L Ultravon W (dispersant) 1g/L hydrosulfite (agent réducteur) 3mL/L soude caustique 36°Bé (base) Ce traitement est réalisé pendant 20mn à 70°C.

On ajoute un dispersant pour remettre en dispersion le colorant non fixé.

Ce lavage sera suivi d'un rinçage puis d'une neutralisation avec un bain comprenant 1mL/L d'acide acétique.

Il faut noter que ce traitement réducteur n'a aucune influence sur le colorant dispersé fixé, c'est-à-dire le colorant qui se trouve à l'intérieur de la fibre. Sous les conditions dans lesquelles se déroule le lavage en milieu réducteur, le PET garde sa structure compacte et le bain ne peut entrer dans les fibres. De plus, les produits utilisés (l'agent réducteur et la base) sont ioniques et n'ont donc aucune affinité pour le polyester.

II-4.4.3 Détermination de la quantité de colorant dans les fibres

La quantité de colorant absorbée par les fibres a été déterminée par 2 méthodes : la première est la méthode colorimétrique et la seconde est l'extraction dans un solvant approprié puis la détermination de la quantité de colorant extraite par spectrophotométrie.

a/ Détermination de la concentration en colorant dans les fibres par spectrophotométrie

Cette méthode consiste tout simplement à mesurer la concentration en colorant dans le bain par spectrophotométrie et à calculer la quantité de colorant dans la fibre par soustraction par rapport à la quantité de colorant introduite en début de teinture.

b/ Extraction dans un solvant

b.1/ Précédentes études

Le choix du meilleur solvant à utiliser pour l'extraction des colorants dispersés a fait l'objet de plusieurs études.

Ainsi, Beattie, Dudley et Smalldon [108] ont essayé de développer une méthode d'extraction dans le cas du Nylon, du polyacrylonitrile et du polyester. Chaque type de fibre a été teinte avec différents colorants et plusieurs méthodes d'extraction ont été étudiées (*Tableau II.5*).

N° Procédure	Solvants utilisés	Composition (vol / vol)	Température (°C)
Ι	DMF – eau	3/1	100
II	DMF – acide formique	1/1	100
III	Acide formique – eau	1/1	100
IV	Méthylpropylecétone – nitrobenzène	1/1	100
V	Chlorobenzène – acide acétique	1/1	100
VI	Pyridine – eau	4/3	100
VII	Pyridine – acide formique – eau	1/2/7	100
VIII	Formamide		135
IX	Chlorobenzène		130

Tableau II.5 : Différentes méthodes d'extraction utilisées [108]

Aucun des solvants utilisés n'a extrait entièrement les colorants dispersés. D'une manière générale, les procédures V et IX ont toutes deux extrait de manière efficace les colorants dispersés sur polyester. Beattie *et al.* ont remarqué en particulier que le chlorobenzène extrayait uniquement les colorants dispersés. Ces chercheurs ont notamment étudié le cas du Bleu Dispersé 56 qui est le colorant que nous avons utilisé lors de nos expériences de teinture. Pour ce colorant, les meilleurs résultats ont été obtenus en suivant les procédures suivantes :

- chlorobenzène seul extrait à 130°C pendant 5 ou 20 minutes.
- mélange chlorobenzène et acide acétique extrait pendant 20 minutes à 100°C.

✤ G. L. Madan et A. H. Khan [109] rappellent tous les solvants qui ont été utilisés pour l'extraction des colorants dispersés présents dans le polyester, non seulement les solvants précédemment cités et étudiés mais aussi le chloroforme, l'acide phosphorique, le glycol,... On peut aussi mesurer la quantité de colorant dans le polyester en dissolvant la fibre dans des solvants tels que l'ortho phényl phénol, l'hexalfluoroisopropanol, ou un mélange de chlorobenzène et de phénol suivi d'une précipitation de la fibre avec l'acétone.

Leurs conclusions sont les suivantes :

- La pyridine est un solvant efficace pour l'extraction du colorant de la fibre de PET mais son odeur, sa volatilité et son inflammabilité limitent son utilisation.
- Le mélange pyridine / eau n'extrait que faiblement à 90°C.
- Parmi tous les solvants utilisés, le chlorobenzène et la DMF stabilisée sont apparus être les meilleurs solvants pour le démontage du colorant de la fibre de PET. Cependant, pour les nuances plus foncées, le chlorobenzène et la DMF ont tendance à laisser un peu de colorant sur la fibre après extraction.

Kissa [110], quant à lui, n'a pas obtenu tout à fait les mêmes résultats que Madan et Khan. Selon ses études, la DMF à 140°C extrait le colorant dispersé de la fibre de polyester plus rapidement que le chlorobenzène bouillant (à 132°C). Dans son article, il compare ainsi les avantages et inconvénients de chacun des deux solvants.

Le chlorobenzène a deux avantages par rapport à la DMF :

- L'extraction par le chlorobenzène à sa température d'ébullition (132°C) est aisée pour le contrôle de la température.
- La plupart des colorant dispersés sont stables dans le chlorobenzène alors que certains colorants dispersés ne sont pas stables dans la DMF.

La DMF stabilisée permet d'extraire efficacement le colorant et possède certains avantages par rapport au chlorobenzène :

- C'est un meilleur solvant pour les colorants dispersés que le chlorobenzène.
- La DMF stabilisée peut être utilisée pour déterminer la quantité de colorant fixée :

Le colorant non fixé est extrait à température ambiante (contrairement au chlorobenzène), température à laquelle le colorant fixé ne peut être extrait.

The colorant fixé, situé dans les fibres, est extrait à 140°C.

b.2/ Choix du solvant

Nous avons testé différents solvants pour l'extraction : le chloroforme, la pyridine, la DMF et le chlorobenzène.

Avec le chloroforme, nous avons observé un changement de couleur du colorant. La pyridine, quant à elle, n'est pas pratique à utiliser en raison de son odeur très désagréable et sa volatilité. Enfin, le choix entre la DMF et le chlorobenzène s'est fait par rapport à la qualité de l'extraction obtenue. Finalement, nous avons choisi le chlorobenzène car il permet d'extraire plus de colorant de notre fibre que la DMF.

b.3/ Mode opératoire

L'extraction du colorant est effectuée à l'aide d'un Soxhlet avec du chlorobenzène dont la température d'ébullition est de 132°C. Pour chaque concentration, l'extraction a été réalisée sur toute la quantité de fil teint c'est-à-dire 14g de PET. Le volume de solvant utilisé varie selon la concentration en colorant dans la fibre et ce volume a donc été mesuré en fin d'expérience.

Les solutions colorant / chlorobenzène obtenues ont ensuite été passées au spectrophotomètre afin de déterminer leur concentration.

II-4.4.4 Isothermes obtenus à 130°C

a/ Méthode colorimétrique

La détermination colorimétrique des concentrations en colorant dans le bain et dans la fibre à l'équilibre pour les différentes concentrations initiales en colorant et pour la température à 130°C a permis d'obtenir l'isotherme de partage de la *Figure II.35*.



Figure II.35 : Isotherme de partage obtenu pour le PET teint à 130°C avec le colorant Bleu Dispersé 56 (méthode colorimétrique)

b/ Méthode par extraction

Les extractions avec le chlorobenzène ont été réalisées pour les fils teints aux différentes concentrations, ce qui a permis d'obtenir l'isotherme de partage de la *Figure II.36*.



Figure II.36 : Isotherme de partage obtenu pour le PET teint à 130°C avec le colorant Bleu Dispersé 56 (méthode par extraction)

c/ Comparaison des deux méthodes

La méthode colorimétrique a pour principal désavantage de prendre en compte non seulement le colorant fixé sur la fibre mais également le colorant resté en surface. En effet, une petite quantité de colorant non fixée est éliminée lors du post-traitement en milieu réducteur. Les mesures colorimétriques étant réalisées pendant la teinture, la quantité de colorant uniquement adsorbée est également prise en compte.

La quantité fixée qui a été calculée et reportée sur l'isotherme est donc légèrement supérieure à la quantité réellement fixée.

La méthode par extraction présente elle aussi des inconvénients. Comme l'ont observé Beattie, Dudley et Smalldon [108], aucun solvant ne permet d'extraire entièrement le colorant dispersé de la fibre. Ainsi, le chlorobenzène n'a pas permis d'extraire totalement le colorant fixé sur nos fibres de PET. On observe une coloration bleutée sur la fibre en fin d'extraction et cette coloration est d'autant plus prononcée que la quantité de colorant fixée en fin de teinture est importante. La quantité de colorant extraite qui a été ensuite mesurée au spectrophotomètre et reportée sur l'isotherme est donc légèrement inférieure à la quantité réellement fixée.

De plus, cette méthode d'extraction est très longue et fastidieuse.

Tout ceci explique les différences observées au niveau des isothermes obtenus avec ces deux méthodes.

Les valeurs expérimentales des différents paramètres intervenant dans les modèles de diffusion ont été déterminées à partir des isothermes obtenus par la méthode colorimétrique.

II-4.4.5 Valeurs des paramètres expérimentaux

Les isothermes de partage ont été établis pour les températures suivantes : 115, 120, 125, 130 et 135°C. L'obtention de l'isotherme a permis le calcul du coefficient de partage K, de la concentration de saturation en colorant dans le bain et dans la fibre (respectivement C_{sat}^{s} et C_{sat}^{f}), de l'épuisement à l'équilibre E_{∞} et du paramètre α . Les valeurs obtenues pour chaque température sont regroupées dans le *Tableau II.6*.

	115°C	120°C	125°C	130°C	135°C
K (L/kg)	1050,4	984,43	897,48	746,02	612,6
$C_{\rm sat}^s$ (g/L)	0,0933	0,1067	0,1237	0,1609	0,2008
$C_{\rm sat}^f$ (g/kg)	98	105	111	120	123
E_{∞}	0,9546	0,9517	0,9472	0,9372	0,9245
α	0,0476	0,0508	0,0557	0,0670	0,0816

Tableau II.6 : Valeurs expérimentales obtenues pour les différentes températures d'étude

II-4.5 Conclusions

Nous venons donc de déterminer la valeur de tous les paramètres expérimentaux relatifs au fil de PET, au bain de teinture et au système colorant / fibre.

Subscription Chaque monofilament de PET possède un rayon moyen de 4,9 μ m : cette valeur intervient directement dans les modèles de Hill et Wilson qui ont été utilisés pour la modélisation.

Les mesures faites en DSC ont permis d'établir la température de transition vitreuse de notre fil qui est en l'occurrence de 78,5°C. Le pourcentage de zones amorphes, qui sont les seules régions accessibles par les molécules de colorant, est quant à lui de 55%. Ces essais ont mis en évidence un léger phénomène de plastification dû à la présence de colorant dans la fibre. Cette tendance, déjà observée par d'autres chercheurs [106-107], est à confirmer par des tests complémentaires.

Le comportement colorimétrique des solutions de colorant a été étudié grâce à la loi de Beer-Lambert. Cette relation va permettre de déterminer l'évolution de la concentration en colorant dans le bain tout au long de la teinture.

Enfin, les isothermes de partage obtenus traduisent la manière dont le colorant se répartit entre le bain et la fibre. Grâce à ces isothermes, les paramètres expérimentaux tels que le coefficient de partage K, la concentration de saturation en colorant dans le bain et dans la fibre (C_{sat}^{s} et C_{sat}^{f}), l'épuisement à l'équilibre E_{∞} ont pu être calculés pour chaque température d'étude.

CHAPITRE II-5 : MODELISATION DU PROCESSUS DE TEINTURE

II-5.1 Introduction

En raison de la complexité des processus de teinture, différentes approches ont été réalisées afin d'analyser et de modéliser ces processus. D'une manière générale, ces modèles peuvent être divisés en deux groupes : les modèles statiques et les modèles dynamiques.

Les modèles statiques contiennent uniquement les informations initiale et finale et ils sont généralement utilisés pour optimiser les processus de teinture et pour développer des protocoles prédéfinis. Cependant, ils sont difficiles à appliquer pour la commande en boucle fermée des procédés de teinture avec prise en compte des épuisements des colorants.

Comme nous l'avons vu précédemment (chapitre I-5), il existe dans la littérature de nombreux modèles dynamiques basés sur la diffusion ou sur les cinétiques de réaction. Malgré cela, la modélisation et le contrôle des processus de teinture ont été peu étudiés [111].

L'Université de Caroline du Nord en particulier a travaillé sur la modélisation des processus de teinture. Ils ont étudié plus précisément les processus de teinture du coton avec les colorants directs et les colorants réactifs [112]. Leur objectif consiste en l'étude des variations de nuances obtenues en essayant de comprendre et de contrôler les différentes variables qui influent sur les coloris obtenus telles que le pH, la concentration en colorant,... Ils ont développé un modèle théorique pour expliquer les processus de teinture [113].

Ils ont également mis au point un système appelé Flow Injection Analysis (FIA) [114] qui permet d'analyser les mélanges de colorants pendant le cycle de teinture et de déterminer rapidement la concentration des différents colorants si ceux-ci obéissent à la loi de Beer-Lambert. Toutefois, ce système est limité uniquement au cas des colorants solubles dans l'eau, et ne s'applique donc pas aux colorants dispersés utilisés dans nos travaux de recherche. L'Université de Leeds a développé des méthodes de mesure de la couleur en temps réel afin de pouvoir contrôler automatiquement la machine de teinture. A. Gilchrist et J. Nobbs [115-118] ont ainsi établi et validé un modèle mathématique; ils ont également développé une technique de teinture par addition continue de colorant dans le cas de la teinture de l'acrylique avec les colorants basiques.

Notre démarche est tout à fait différente des précédentes dans la mesure où nous effectuons les teintures et nous observons la manière dont le colorant diffuse dans la fibre sans faire varier les paramètres expérimentaux. Ainsi, nous ne réalisons pas d'addition de colorant en cours de teinture, nous ne modifions pas la température au cours d'une même expérience et nous contrôlons régulièrement le pH afin qu'il reste constant pendant toute la teinture. Nous cherchons ensuite à obtenir un modèle qui s'adapte au profil d'épuisement obtenu et qui traduise l'influence des paramètres expérimentaux tels que la concentration initiale en colorant et la température sur le processus de diffusion.

Le calcul du coefficient de diffusion D_f est basé sur les modèles de diffusion existants, en supposant que ceux-ci sont valables sur une période d'échantillonnage courte par rapport à la dynamique du système étudié. En effet, même si les modèles rencontrés dans la littérature ne sont applicables qu'à température constante, ils peuvent être utilisés sur un laps de temps assez court, en respectant la dynamique du système.

L'évolution du coefficient de diffusion au cours du temps pour chaque température et chaque concentration a permis d'obtenir un modèle comportant différents paramètres qui ont été optimisés par la méthode des algorithmes génétiques. Ce nouveau modèle complète les modèles de diffusion existants et permet de prendre en compte l'influence des variations de température et de concentration sur la valeur du coefficient de diffusion.

Nous allons donc établir un modèle basé à la fois sur l'expérimentation mais également sur la connaissance des processus de teinture. Il s'agit donc d'un modèle de comportement et de connaissances.

II-5.2 Expériences de teinture du PET

II-5.2.1 Procédure expérimentale

La procédure de lavage / teinture / post-traitement est décrite dans le chapitre II-4.4.2. Mais détaillons plus particulièrement l'étape de la teinture.

Conditions opératoires :

Rapport de bain : 1/50 (c'est-à-dire qu'on teint 1 gramme de fil dans 50mL de bain) Masse de PET : 14g Volume du bain : 700mL

Composition du bain de teinture :

Acide formique (pour avoir un pH compris entre 4,5 et 5)

2g/L de sulfate d'ammonium

Colorant Bleu dispersé 56

Mode opératoire :

Remplissage du récipient de teinture avec le bain contenant tous les produits Chauffage du bain jusqu'à une valeur approximative de 90°C Mise en place de la bobine de fil de PET Chauffage très rapide du bain jusqu'à la température d'étude Prélèvements réguliers du bain tout au long de la teinture

De plus, pour une même expérience, on travaille à température constante. L'agitation, quant à elle, est la même pour toutes les expériences : on travaille avec 100% d'agitation c'est-à-dire une circulation du bain de 3 litres par minute. Cette vitesse d'agitation est suffisante pour éviter la présence d'une couche mitoyenne de diffusion à la surface de la fibre. On pourra ainsi utiliser les équations de Hill et Wilson (et non celles de Newman et Etters) pour déterminer l'évolution du coefficient de diffusion D_f au cours du temps.

II-5.2.2 Précautions prises lors des expériences

Pour éviter la déstabilisation des dispersions de colorant, on prendra les précautions suivantes :

- on préparera la solution de colorant quelques minutes avant son utilisation lors de la teinture
- on n'ajoutera aucun dispersant supplémentaire au bain de teinture
- on essaiera de travailler dans les conditions les plus stables possibles en veillant à maintenir tous les paramètres expérimentaux constants (température, pH, agitation...)

II-5.2.3 Obtention et mode d'exploitation des valeurs expérimentales

Pour réaliser les expériences, nous avons d'abord choisi de travailler à 130°C qui est la température conventionnelle pour les teintures à haute température. La *Figure II.37* permet de visualiser l'évolution de l'épuisement du bain au cours du temps pour différentes concentrations : 1, 2, 4, 6, 8 et 16% de colorant Bleu Dispersé 56. Ces courbes ont été obtenues en faisant des prélèvements réguliers du bain tout au long de la teinture, en diluant ces échantillons dans la DMF et en les passant ensuite au spectrophotomètre pour déterminer leur absorbance.

<u>Remarque :</u> La concentration en colorant s'exprime en pourcentage par rapport au poids de matière. Ainsi, nous utilisons dans nos expériences 14g de fil donc 1% de Bleu Dispersé 56 correspond à 0,14g de colorant.



Figure II.37 : Epuisement du bain au cours du temps pour différentes concentrations à 130°C

L'étape suivante a consisté à déterminer la quantité de colorant dans la fibre à chaque instant. L'obtention des valeurs d'absorbance du bain nous a permis de calculer la quantité de colorant dans le bain au cours du temps en appliquant la loi de Beer-Lambert. Finalement, la quantité de colorant dans la fibre est obtenue en soustrayant la quantité résiduelle de colorant dans le bain à la quantité initiale de colorant.

L'exploitation des données expérimentales se poursuit par le calcul de la valeur de $\left(\frac{M_t}{M_{\infty}}\right)$ au cours du temps, M_t étant la concentration dans la fibre à l'instant t et M_{∞} étant la concentration dans la fibre à l'équilibre.

La *Figure II.38* traduit ainsi l'évolution de $\left(\frac{M_t}{M_{\infty}}\right)$ (que l'on peut appeler pourcentage de colorant dans la fibre) au cours du temps pour une concentration initiale de 4,22% et à la température de 130°C.



Figure II.38 : Evolution de M_{t}/M_{∞} au cours du temps pour la teinture à 130°C et à 4,22%

Ensuite, nous avons réalisé le même type d'expériences en faisant varier cette fois la température pour une même concentration initiale. Le mode d'exploitation des données expérimentales se fait à chaque fois de la même manière que précédemment.

II-5.2.4 Mode d'obtention des valeurs nécessaires pour la modélisation

Pour chaque teinture, nous déterminons grâce au spectrophotomètre l'évolution de la concentration en colorant dans le bain jusqu'à l'équilibre c'est-à-dire jusqu'à ce que la concentration en colorant dans le bain et dans la fibre ne varie plus.

Les valeurs expérimentales obtenues permettent de calculer les valeurs de la concentration en colorant dans la fibre à chaque instant $t(M_t)$ et la concentration dans la fibre à l'équilibre (M_{∞}) et donc le rapport $\frac{M_t}{M_{\infty}}$ pour chaque instant de prélèvement. Ce sont ces valeurs qui permettront de calculer le coefficient de diffusion à chaque instant et d'aboutir finalement à une courbe décrivant l'évolution du coefficient de diffusion au cours du temps pour une température et une concentration initiale données.

La modélisation de ce coefficient de diffusion est l'objet de notre étude et constitue la principale contribution de cette thèse.

II-5.3 Calcul du coefficient de diffusion $D_{\rm f}$

II-5.3.1 Limites des modèles existants

L'analyse des modèles de diffusion de base met en évidence l'existence d'un certain nombre de limites par rapport aux phénomènes réels.

En effet, pour pouvoir appliquer les équations de diffusion de Wilson et Hill aux processus de teinture, il faut que le système mis en jeu suive un certain nombre de conditions :

- Le coefficient de diffusion est une grandeur constante, indépendante de la concentration.
- Le coefficient de partage du colorant entre la fibre et le bain de teinture est linéaire dans une large gamme de concentrations.
- La fibre est un cylindre de longueur infinie et homogène.
- Il n'existe pas de barrière à la surface de la fibre qui empêche le transfert de masse du colorant du milieu aqueux vers la surface textile, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de couche mitoyenne de diffusion. Dans le cas contraire, nous serions obligés d'appliquer les équations de Newman et Etters.

Ces équations ne sont valables que si le processus de diffusion se produit à température constante ; ce qui va à l'encontre du procédé industriel de teinture à haute température pour lequel une phase de montée en température est nécessaire pour avoir une montée progressive du colorant dans la fibre.

Notre objectif est donc d'établir un modèle qui tienne compte de l'influence des paramètres expérimentaux tels que la température et la concentration en colorant sur le processus de diffusion des colorants dispersés dans le PET.

II-5.3.2 Rappels

a/Expression de D_f en fonction de la concentration

Diverses équations permettant de relier le coefficient de diffusion D et la concentration en colorant dans la fibre ont été développées.

Garvie et Neale [90] ont étudié le processus de diffusion du colorant Bleu FF dans des films de cellulose et ils ont obtenu la relation suivante :

$$D = D_0 C^{0.5} \tag{I.50}$$

où C représente la concentration en colorant dans la cellulose.

Narebska et Ostrowska [91] ont montré que le coefficient de diffusion du colorant Ecarlate P3GL dépendait de façon exponentielle de sa concentration dans la fibre de polyester :

$$D(C) = D_0 \exp(\delta C) \quad \text{où} \qquad C = f(r, t) \tag{1.51}$$

où D_0 et δ sont des constantes.

b/ Expression de D_f en fonction de la température

b.1/ $T < T_g$

L'influence des changements de température s'exprime généralement en termes d'énergie d'activation du processus par l'équation d'Arrhénius :

$$D_{\rm T} = D_0 \exp\left(-E/RT\right) \tag{I.29}$$

où $D_{\rm T}$ est le coefficient de diffusion observé à la température T, D_0 est une constante (indépendante de la température), R est la constante des gaz parfaits et E est l'énergie d'activation.

Pour que cette relation soit valable, il faut que T soit inférieure à la température de transition vitreuse T_{g} .

b.2/ <u> $T > T_g$ </u>

L'équation de Williams, Landel et Ferry (ou équation WLF) permet de relier le coefficient de diffusion et la température :

$$\log \frac{D_T}{D_{T_g}} = \frac{A(T - T_g)}{B + (T - T_g)}$$
(I.30)

où A et B sont des constantes.

Pour une grande partie des polymères, A = 17,44 et B = 51,6.

Cette relation WLF reste limitée à un intervalle de température donné :

 $T_{\rm g} < T < T_{\rm g} + 100.$

II-5.3.3 Conditions de calcul de D_f

Ce sont les équations de Wilson et Hill qui ont servi de base au calcul de D_{f} .

En effet, nous estimons que, même si le coefficient de diffusion n'est pas constant pendant toute la durée de la teinture, il peut toutefois être considéré comme tel sur un court laps de temps c'est-à-dire sur une période d'échantillonnage T_e . Il faut toutefois choisir la période T_e en respectant la dynamique du système (c'est-à-dire la cinétique de teinture).

Ainsi, il est possible de calculer D_f en utilisant les équations de diffusion uniquement durant la période T_e , et ce pour une concentration et une température données. Plus précisément, les approximations polynomiales de Shibusawa [82-84] ont permis un calcul de D_f plus rapide et aussi précis que les équations de Hill et Wilson. Le coefficient de diffusion peut ensuite être représenté sous la forme d'une fonction qui varie dans le temps pour la concentration et la température fixées initialement.

La Figure II.39 permet de schématiser la procédure de détermination de D_f au cours du temps et montre les différentes phases du travail de modélisation.



Figure II.39 : Procédure de détermination de D_f

Dans un premier temps, on fixe la température et la concentration initiale en colorant puis on réalise la teinture. Les différents prélèvements réalisés au cours du temps permettent de déterminer $\frac{M_i}{M_{\infty}}$. L'étape suivante consiste à établir le type de bain correspondant à la concentration initiale utilisée. Selon le type de bain rencontré, infini, fini ou transitionnel, on utilise respectivement les équations de Hill, Wilson, ou une juxtaposition de ces deux équations. L'application des approximations de Shibusawa [82-84] correspondant à chacun de ces cas sur la période d'échantillonnage T_e permet d'aboutir à la courbe d'évolution de D_f en fonction du temps de teinture.

Détaillons plus précisément la procédure pour l'obtention de D_f dans le cas du bain de transition. Dans ce cas, les conditions sont les suivantes :

• On est dans le cas du bain infini lorsque :

$$\left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}}\right)_{t=0} < \left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}}\right)_{t} < \left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}}\right)_{transition} \text{ soit quand : } 0 < \left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}}\right)_{t} < \left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}}\right)_{transition}$$
(II.9)

• On est dans le cas du bain fini lorsque :

$$\left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}}\right)_{transition} < \left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}}\right)_{t} < \left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}}\right)_{t=\infty} \text{ soit quand } : \left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}}\right)_{transition} < \left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}}\right)_{t} < 1 \quad (\text{II.10})$$

Pour pouvoir appliquer les équations de Hill et Wilson, il faut considérer les deux systèmes bain infini et bain fini séparément.

On va ainsi faire varier $\left(\frac{M_t}{M_{\infty}}\right)_t$ de 0 à 1 pour chaque type de bain. Pour cela, on

réalise les calculs suivants :

Cas du bain infini :

$$\left[\left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}}\right)_{t}\right]_{\text{infini}} = \frac{\left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}}\right)_{t}}{\left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}}\right)_{transition}} \quad \text{pour}: \quad 0 < \left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}}\right)_{t} < \left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}}\right)_{transition} \quad (\text{II.11})$$

Ensuite, on applique l'équation de Hill pour :

$$0 < \left[\left(\frac{M_{\iota}}{M_{\infty}} \right)_{\iota} \right]_{\text{infini}} < 1$$

Cas du bain fini :

$$\left[\left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}} \right)_{t} \right]_{\text{fini}} = \frac{\left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}} \right)_{t} - \left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}} \right)_{\text{transition}}}{1 - \left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}} \right)_{\text{transition}}} \qquad \text{pour}: \left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}} \right)_{\text{transition}} < \left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}} \right)_{t} < 1 \quad (\text{II.12})$$

Ensuite, on applique l'équation de Wilson pour :

$$0 < \left[\left(\frac{M_{\iota}}{M_{\infty}} \right)_{\iota} \right]_{\text{fini}} < 1$$

Une autre méthode de calcul du coefficient de diffusion D a été décrite par Etters [66] et la comparaison des résultats obtenus avec ces deux méthodes (celle d'Etters et la nôtre) à partir de nos valeurs expérimentales figure en *Annexe 11*.

II-5.3.4 Paramètres expérimentaux

Les paramètres expérimentaux utilisés pour la détermination du coefficient de diffusion à 130°C sont regroupés dans le *Tableau II*.7.

Paramètre	Abréviation	Valeur
Rapport de bain	Q	1 / 50
Epuisement à l'équilibre	E_{∞}	0,9372
Rayon de la fibre (cm)	r	0,491× 10 ⁻³
Coefficient de partage (L/kg)	K_{∞}	746,02
Concentration de saturation	C_{sat}	0,1609
$\alpha = \frac{Q}{K_{\infty}}$	α	0,0670

Tableau II.7 : Paramètres expérimentaux à 130°C

II-5.3.5 Détermination du type de bain rencontré

La détermination du type de bain nécessite la connaissance de la solubilité de saturation du colorant C_{sat}^s ainsi que du terme α qui dépend du rapport de bain et du coefficient de partage K_{∞} .

Les valeurs de C_{sat}^s et de K_{∞} ont été déterminées pour chaque température de teinture dans le chapitre II-4.4.

Dans le cas du bain de transition, il faut pouvoir connaître à quel moment exact se produit la transition pour déterminer correctement l'évolution de D_f au cours du temps. Cette

transition se produit quand on atteint la valeur de $\left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}}\right)_{transition}$ donnée par la relation (I.40).

$$\left(\frac{M_t}{M_{\infty}}\right)_{transition} = \frac{C_0 - C_{sat}}{C_0 E_{\infty}}$$
(I.40)

Lorsque la valeur de
$$\frac{M_t}{M_{\infty}}$$
 est inférieure à $\left(\frac{M_t}{M_{\infty}}\right)_{transition}$, on applique l'équation de Hill

puisque le bain est infini et si $\frac{M_t}{M_{\infty}}$ est supérieur à $\left(\frac{M_t}{M_{\infty}}\right)_{transition}$, on applique l'équation de Wilson qui caractérise le bain fini.

Le *Tableau II.8* résume, dans le cas de la teinture à 130°C : le type de bain correspondant à chaque concentration, le moment de transition éventuel, et le (ou les) modèle(s) mathématique(s) utilisé(s).

C ₀	Nature du	$\left(\frac{M_{t}}{M_{t}}\right)$	Moment de	Modèle mathématique
	bain	$(M_{\infty})_{transition}$	transition	
0,99%	Transitionnel	0,2021	0 < t < 19 sec	Hill : $0 < M_t / M_{\infty} < 0,2021$
				Wilson : $0,2021 < M_t / M_{\infty} < 1$
2,19%	Transitionnel	0.6756	$9.5 \min < t < 12 \min$	Hill : $0 < M_t / M_{\infty} < 0,6756$
	Tansitionnei	0,0750	<i>y,y</i> mm <i>y y y y y y y y y y</i>	Wilson : 0,6756 < $M_t / M_{\infty} < 1$
4,22%	Transitionnel	0 8637	$15 \min < t < 19 \min$	Hill : $0 < M_t / M_{\infty} < 0.8637$
	Transitionner	0,0057		Wilson : 0,8637 < $M_t / M_{\infty} < 1$
6,07%	Transitionnel	0.9256	$39 \min < t < 47 \min$	Hill : $0 < M_t / M_{\infty} < 0,9256$
	Tunstonnor	0,7200	57mm	Wilson : 0,9256 < $M_t / M_{\infty} < 1$
8,10%	Transitionnel	0.9611	1h 18min < <i>t</i> < 1h	Hill: $0 < M_t / M_{\infty} < 0,9611$
	Tansitionner	0,2011	26min	Wilson : 0,9611 < $M_t / M_{\infty} < 1$
16,68%	Infini	-	-	$\text{Hill}: 0 < M_t / M_\infty < 1$

Tableau II.8 : Type de bain correspondant à chaque concentration initialepour la température de teinture équivalente à 130°C

D'après la relation (I.33), le bain de transition est obtenu pour :

$$C_{\rm sat}^{s} < C_0 < C_{\rm sat}^{s} \ [1 + (1/\alpha)] \tag{I.33}$$

Avec les valeurs déterminées précédemment, le bain de transition pour la température à 130°C se rencontre si :

$$0,1609 < C_0 < 2,5609$$
 soit $0,8045\% < C_0 < 12,8045\%$

La valeur de $\left(\frac{M_t}{M_{\infty}}\right)_{transition}$ est calculée à partir de la relation (I.40).

Enfin, le moment de transition est obtenu en consultant, dans les valeurs expérimentales de $\left(\frac{M_t}{M_{\infty}}\right)$ au cours du temps, à quel temps de teinture on passe par $\left(\frac{M_t}{M_{\infty}}\right)_{transition}$.

II-5.3.6 Courbes obtenues donnant l'évolution de D en fonction du temps

Les courbes décrivant l'évolution du coefficient de diffusion au cours du temps pour les concentrations à 1 ; 2 et 16% et à la température de 130°C correspondent aux *Figures II.40* à *II.46*. Les résultats obtenus pour les autres concentrations à 130°C et également à 120°C sont donnés en *Annexes 12* et *13*. Les courbes représentant l'évolution du coefficient de diffusion au cours du temps pour la concentration à 4% et à différentes températures sont quant à elles données en *Annexe 14*. a/1% et 130°C (bain de transition)



Figure II.40 : Evolution de D_f au cours du temps pour 0,99% et 130°C pour la partie du bain infini



Figure II.41 : Evolution de D_f au cours du temps pour 0,99% et 130°C pour la partie du bain fini



Figure II.42 : Evolution de D_f au cours du temps pour 0,99% et 130°C pour toute la teinture (bain infini + bain fini)

b/2% et 130°C (bain de transition)



Figure II.43 : Evolution de D_f au cours du temps pour 2,19% et 130°C pour la partie du bain infini



Figure II.44 : Evolution de D_f au cours du temps pour 2,19% et 130°C pour la partie du bain fini



Figure II.45 : Evolution de D_f au cours du temps pour 0,99% et 130°C pour toute la teinture (bain infini + bain fini)

c/16% et 130°C (bain infini)



Figure II.46 : Evolution de D_f au cours du temps pour 16,68% et 130°C pour toute la teinture (bain infini)

II-5.4 Modélisation de D_f en fonction des paramètres expérimentaux

II-5.4.1 La modélisation

Dans notre cas, nous avons émis comme hypothèse que les modèles de diffusion de Hill et Wilson étaient valables pour des intervalles de temps restreints. Ensuite, la température et la concentration ont été choisis comme paramètres déterminants dans le processus de diffusion des colorants. Nous avons donc décidé de maintenir l'agitation et le pH constants.

II-5.4.2 Modèle continu

Les modèles ont été établis après une étude approfondie des courbes expérimentales donnant l'évolution du coefficient de diffusion au cours du temps qui ont été obtenues à partir
des résultats de teinture. Nous nous sommes également basés sur les modèles de D_f déjà existants.

Les résultats expérimentaux de teinture avec les différentes concentrations initiales correspondent ainsi aux modèles mathématiques suivants :

- bain infini
$$D_{\text{bain infini}}(t, C_0, T) = a_i t^{b_i} \exp(-c_i t^{d_i})$$
 (II.13)

$$D_{\text{bain fini}}(t, C_0, T) = a_f t^{b_f} \exp(-c_f t^{d_f})$$
(II.14)

où : t est le temps (secondes)

 C_0 : concentration initiale en colorant (%)

T: température (°C)

D: coefficient de diffusion (cm²/s)

- $P_i = [a_i, b_i, c_i, d_i]$: paramètres du bain infini ; P_i dépend de C_0 et T
- $P_f = [a_f, b_f, c_f, d_f]$: paramètres du bain fini; P_f dépend de C_0 et T

L'influence de la température du bain sur le coefficient de diffusion D intervient à travers le terme exponentiel négatif des équations (II.13) et (II.14); c'est-à-dire que la température influence D à travers le paramètre c.

Les termes faisant apparaître le temps t à la puissance b et d permettent une meilleure adaptation du modèle aux résultats expérimentaux en faisant varier l'échelle de temps. Ainsi, la concentration initiale, intervenant à travers les paramètres b et d dans les équations (II.13) et (II.14), est prise en compte.

Les équations (II.13) et (II.14) représentent les solutions de l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dD(t,C_0,T)}{dt} = \left(\frac{b}{t} - c \times d \times t^{d-1}\right) \times D(t,C_0,T) = 0$$
(II.15)

$$t \times \frac{dD(t, C_0, T)}{dt} = (b - c \times d \times t^d) \times D(t, C_0, T) = 0$$
(II.16)

ou :

Le résultat est donné par l'expression :

$$D(t,C_0,T) = C_n \times t^b \times \exp(-c \times t^d)$$
(II.17)

où C_n est la constante d'intégration avec $C_n = a_i$ dans le cas du bain infini ou $C_n = a_f$ dans le cas du bain fini.

De la même manière, on définit les coefficients b, c et d qui prennent l'indice correspondant au type de bain qu'ils caractérisent.

Les courbes donnant l'évolution du coefficient de diffusion en fonction du temps et obtenues à partir du modèle défini par les équations (II.13) et (II.14) sont tracées sur les *Figures II.47 à II.53*.

II-5.4.3 Modèle échantillonné

L'équation précédente peut être exprimée dans le domaine échantillonné, en faisant l'approximation de la dérivée du coefficient de diffusion par les différences finies. Il est toutefois indispensable de bien choisir la période d'échantillonnage T_e en tenant compte de la dynamique du procédé.

En réalité, c'est la même période d'échantillonnage que celle qui a été utilisée lors de la détermination de D_f à partir des résultats expérimentaux donnant la valeur de $\frac{M_i}{M_{\infty}}$ au cours du temps.

Ainsi, le coefficient de diffusion s'exprime dans l'espace de temps échantillonné de la manière suivante :

$$D((k+1)T_e, C_0, T) = \left(1 + \frac{b}{k}\right) \times D(kT_e, C_0, T) - T_e \times c \times d \times (kT_e)^{d-1} \times D(kT_e, C_0, T)$$
(II.18)

Les coefficients b, c et d prennent l'indice correspondant au type de bain qu'ils caractérisent.

L'équation (II.18) signifie qu'à l'instant (k+1) T_e , le coefficient de diffusion est calculé à partir du coefficient de diffusion à l'instant kT_e , en supposant que la température reste constante sur l'intervalle de temps $kT_e < t < (k+1)$ T_e , pour $t \in [0, t_f]$ où t_f est l'instant de la fin de teinture, et ceci, quelle que soit la valeur de la concentration initiale C_0 .

II-5.4.4 Courbes obtenues

Les courbes obtenues à partir du modèle pour les expériences à 1, 2 et 16% à 130°C correspondent aux *Figures II.47 à II.53*. Les résultats obtenus pour les autres concentrations à 130°C et également à 120°C sont donnés dans les *Annexes 12* et *13*.



a/1% et 130°C (bain de transition)

Figure II.47 : Evolution de D_f au cours du temps pour 0,99% et 130°C pour la partie du bain infini



Figure II.48 : Evolution de D_f au cours du temps pour 0,99% et 130°C pour la partie du bain fini



Figure II.49 : Evolution de D_f au cours du temps pour 0,99% et 130°C pour toute la teinture (bain infini + bain fini)



b/2% et 130°C (bain de transition)

Figure II.50 : Evolution de D_f au cours du temps pour 2,19% et 130°C pour la partie du bain infini



Figure II.51 : Evolution de D_f au cours du temps pour 2,19% et 130°C pour la partie du bain fini



Figure II.52 : Evolution de D_f au cours du temps pour 0,99% et 130°C pour toute la teinture (bain infini + bain fini)

c/16% et 130°C (bain infini)



Figure II.53 : Evolution de D_f au cours du temps pour 16,68% et 130°C pour toute la teinture (bain infini)

II-5.5 Identification

La phase d'identification consiste en la recherche des paramètres $P_i=[a_i, b_i, c_i, d_i]$ du modèle de bain infini et des paramètres $P_f=[a_{f_i}, b_{f_i}, c_{f_i}, d_f]$ du modèle de bain fini. Ceci est réalisé par l'utilisation de la technique d'optimisation visant à minimiser la différence entre les résultats obtenus grâce au modèle et les résultats obtenus suite aux expériences.

II-5.5.1 Conditions choisies pour l'optimisation

Nous avons choisi d'utiliser la représentation des chromosomes avec **des nombres réels** en raison de sa plus grande facilité de compréhension ainsi que sa plus grande efficacité, rapidité et précision pour la recherche de la meilleure solution.

La fonction de sélection choisie fait appel aux méthodes de classement et plus précisément le classement géométrique normalisé et les valeurs utilisées sont les suivantes :

$$q = 0,08$$
probabilité de sélection du meilleur individu $P = 500$ taille de la population

La probabilité de sélection de l'individu *i* est donc :

$$P[\text{ Sélection du } i^{\text{ème}} \text{ individu }] = \frac{0.08}{1 - (1 - 0.08)^{500}} (0.92)^{r-1}$$
(II.19)

avec :

r = classement de l'individu

Les **opérateurs génétiques** font appel à tous les types de croisement et de mutation que l'on peut rencontrer quand on utilise une représentation réelle.

En ce qui concerne les mutations uniforme, non uniforme et bornée, chaque procédure de mutation est répétée 4 fois alors que dans le cas de la mutation non uniforme multiple, l'opération est répétée 6 fois.

Enfin, le nombre maximum de générations, G_{max} , est de 2000 et le paramètre de forme, b, est de 3. Pour les trois types de croisement utilisés, c'est-à-dire croisement simple, arithmétique et heuristique, l'opération de croisement est répétée 2 fois. Quant au croisement heuristique, si le calcul du nouvel individu échoue 3 fois, la procédure s'arrête ; donc t = 3.

Ces paramètres ont été choisis dans le but d'obtenir une convergence rapide de l'optimisation ainsi qu'une précision optimale.

Le choix d'un nombre beaucoup plus important d'individus dans la population initiale et d'une quantité plus faible de générations (par exemple 2000 individus et 500 générations) aurait été aussi rapide mais il aurait été moins évident de converger vers 2000 individus identiques.

Le Tableau II.9 regroupe tous les paramètres définissant les opérateurs génétiques.

Nom de l'opérateur	Paramètres
Mutation uniforme	4
Mutation non uniforme	$[4 G_{\max} 3] = [4 2000 3]$
Mutation non uniforme multiple	$[6 G_{\max} 3] = [6 2000 3]$
Mutation bornée	4
Croisement simple	2
Croisement arithmétique	2
Croisement heuristique	[2 3]

Tableau II.9 : Paramètres utilisés pour l'optimisation

La **population initiale** a été générée de façon aléatoire. Elle contient 500 chromosomes P_i et P_f .

Chaque chromosome est défini de la manière suivante :

$$P_{i} = \begin{bmatrix} a_{i} \\ b_{i} \\ c_{i} \\ d_{i} \end{bmatrix}$$
 dans le cas du bain infini

$$P_{f} = \begin{bmatrix} a_{f} \\ b_{f} \\ c_{f} \\ d_{f} \end{bmatrix} \quad \text{dans le cas du bain fini}$$

Le **critère d'arrêt** correspond au choix d'un nombre maximal de générations équivalent à 2000. En général lors de nos optimisations, l'ensemble des solutions convergeait vers la même valeur au bout des 2000 générations.

La résolution choisie est de 10^{-14} c'est-à-dire que deux chromosomes sont considérés comme différents si l'écart entre l'un des 4 paramètres de ces deux individus est supérieur à 10^{-14} . A ce titre, il faut noter que la précision maximale de MATLAB est : $\varepsilon = 2,220446$. 10^{-16} .

Le bain de transition est composé de deux phases : un bain de teinture infini suivi d'un bain de teinture fini.

A chaque type de bain correspond une équation donnant l'évolution du coefficient de diffusion en fonction du temps. Il est donc nécessaire d'établir deux fonctions d'évaluation : une pour le bain fini et une autre pour le bain infini.

Si l'on prend par exemple le cas de la teinture à 4,03% et à 120°C, l'évolution du coefficient de diffusion au cours du temps est donnée par la *Figure II.54* et a été obtenue suite aux résultats expérimentaux.



Figure II.54 : Evolution de D_f en fonction du temps de teinture pour 4,03 % de colorant et une température de 120°C

On appelle t_t le moment où a lieu la transition et t_f l'instant de la fin de la teinture

Pour $t \in [0, t_i]$, on se trouve dans le cas du bain infini donc l'optimisation est réalisée en utilisant la fonction d'évaluation correspondant à ce type de bain c'est-à-dire l'équation (II.20). Pour $t \in [t_i, t_j]$, le bain est de type fini donc on utilise la deuxième fonction d'évaluation décrite par l'équation (II.21).

Dans le cas des bains entièrement infini ou entièrement fini, une seule fonction d'évaluation est suffisante.

Les relations (II.20) et (II.21) définissent les **fonctions d'évaluation** et vont donc permettre de déterminer l'indice de qualité de chaque série de solutions générée par la recherche.

Cas du bain infini :

$$eval(C_0) = \frac{1}{\sum_{t=0}^{[MI]_{M_{\infty}}]_{trans}}}$$
(II.20)
$$\sum_{t=0}^{[MI]_{M_{\infty}}]_{trans}} abs(D_{\text{bain infini}}(t, C_0, T) - \widetilde{D}(t, C_0, T))$$

Cas du bain fini :

$$eval(C_{0}) = \frac{1}{\sum_{t=[M_{M_{\infty}}^{l}]_{trans}}^{l} abs(D_{\text{bain fini}}(t,C_{0},T) - \widetilde{D}(t,C_{0},T))}$$
(II.21)

avec :

- D_{bain infini}: coefficient de diffusion calculé à partir des données expérimentales dans le cas du bain infini
- D_{bain fini}: coefficient de diffusion calculé à partir des données expérimentales dans le cas du bain fini
- *D*: coefficient de diffusion modélisé par le modèle du bain infini ou du bain fini selon le cas et intégrant les paramètres P_i ou P_f.

Avec ces fonctions d'évaluation, on cherche à minimiser la distance entre le coefficient de diffusion modélisé \tilde{D} et le coefficient de diffusion D calculé à partir des données expérimentales.

La procédure d'obtention des différents paramètres du modèle a été schématisée dans la *Figure II.55*.



Figure II.55 : Procédure de calcul de P_i et P_f

La première étape consiste donc à déterminer le coefficient de diffusion à partir des modèles qui ont été développés. Ensuite, on détermine le coefficient de diffusion à partir des valeurs de $\frac{M_i}{M_{\infty}}$ obtenues grâce aux expériences de teinture. Enfin, l'optimisation par les AG permet de rechercher les paramètres des chromosomes P_i et P_f en minimisant l'écart entre le coefficient de diffusion obtenu à partir des modèles et le coefficient de diffusion obtenu à partir des modèles et le coefficient de diffusion obtenu à partir des modèles et le coefficient de diffusion obtenu à partir des modèles et le coefficient de diffusion obtenu à partir des résultats expérimentaux.

II-5.5.2 Résultats de l'identification

a/Valeurs obtenues pour une même température

Les résultats obtenus suite à l'optimisation grâce aux algorithmes génétiques des paramètres intervenant dans les modèles sont donnés dans les *Tableaux II.10* à *II.13* pour les températures à 130 et 120°C et pour les différentes concentrations.

Concentration C_0	a_i	bi	Ci	di
0,99%	1,52.10-9	0,070	0,05	0,600
2,19%	2,14.10 ⁻¹⁰	0,068	0,05	0,460
2,81%	1,74.10 ⁻¹⁰	0,045	0,05	0,451
4,22%	1,78.10 ⁻¹⁰	0,040	0,05	0,440
6,07%	1,30.10 ⁻¹⁰	0,026	0,05	0,442
8,10%	1,28.10 ⁻¹⁰	0,015	0,05	0,416
16,68%	1,17.10-10	0,010	0,05	0,400

a.1/ Valeurs à 130°C

Tableau II.10 : Paramètres du bain infini correspondant au chromosome P_i à 130°C

Concentration C_0	a_f	bf	Cf	d_f
0,99%	10 ⁻¹⁶	2,514	0,5	0,350
2,19%	10-16	2,200	0,5	0,321
2,81%	10 ⁻¹⁶	2,185	0,5	0,318
4,22%	10 ⁻¹⁶	1,910	0,5	0,294
6,07%	10 ⁻¹⁶	1,700	0,5	0,280
8,10%	10-16	1,600	0,5	0,270

Tableau II.11 : Paramètres du bain fini correspondant au chromosome P_f à 130°C

Concentration C_0	ai	bi	Ci	di
2,14%	1,50.10-10	0,068	0,03	0,460
4,03%	10-10	0,040	0,03	0,440
5,82%	6,58.10 ⁻¹¹	0,026	0,03	0,442
7,77%	4,40.10 ⁻¹¹	0,015	0,03	0,416
16,10%	3,75.10 ⁻¹¹	0,010	0,03	0,400

a.2/	V	ale	urs	à	120°C
	_				

Tableau II.12 : Paramètres du bain infini correspondant au chromosome P_i à 120°C

Concentration C_{θ}	a_f	bf	Cf	d_f
2,14%	10-16	2,20	0,6	0,321
4,03%	10-16	1,91	0,6	0,294
5,82%	10 ⁻¹⁶	1,70	0,6	0,280
7,77%	10 ⁻¹⁶	1,60	0,6	0,270

Tableau II.13 : Paramètres du bain fini correspondant au chromosome P_f à 120°C

b/Valeurs obtenues pour une même concentration initiale

Les résultats obtenus suite à l'optimisation grâce aux algorithmes génétiques des paramètres intervenant dans les modèles sont donnés dans les *Tableaux II.14* et *II.15* pour la concentration à 4% et pour les différentes températures.

Température T	a _i	b _i	Ci	di
115°C (4,14%)	3,76.10-11	0,04	0,026	0,44
120°C (4,03%)	10-10	0,04	0,030	0,44
125°C (3,94%)	1,10.10 ⁻¹⁰	0,04	0,044	0,44
130°C (4,22%)	1,78.10-10	0,04	0,050	0,44
135°C (4,14%)	1,30.10-10	0,04	0,060	0,44

Tableau II.14 : Paramètres du bain infini correspondant au chromosome P_i

Température T	a_f	b_f	Cf	d_f
115°C (4,14%)	10 ⁻¹⁶	1,91	0,656	0,294
120°C (4,03%)	10 ⁻¹⁶	1,91	0,600	0,294
125°C (3,94%)	10 ⁻¹⁶	1,91	0,560	0,294
130°C (4,22%)	10 ⁻¹⁶	1,91	0,500	0,294
135°C (4,14%)	10 ⁻¹⁶	1,91	0,464	0,294

Tableau II.15 : Paramètres du bain fini correspondant au chromosome P_f

II-5.6 Analyse paramétrique

Les résultats obtenus suite à l'optimisation montrent que, pour une température donnée, les paramètres c_i et c_f ne varient pas quelle que soit la concentration initiale. De même, les paramètres b_i , d_i et b_f , d_f dépendent de la concentration initiale en colorant mais sont indépendants de la température d'application. Il s'agit maintenant de déterminer la manière dont les paramètres dépendent soit de la concentration initiale, soit de la température.

II-5.6.1 Détermination des équations

Les équations décrivant l'évolution de chacun des paramètres en fonction de la concentration initiale C_0 ou de la température T ont été obtenues en utilisant le logiciel **Curve Expert**.

Le logiciel Curve Expert 1.3 est un système d'ajustement de courbes qui utilise un grand nombre de modèles de régression (linéaires ou non linéaires) ainsi que différents systèmes d'interpolation.

L'interpolation garantit que la courbe d'ajustement passe par tous les points. En revanche, la régression assure simplement que l'écart entre les données et le modèle soit minimisé. Ainsi, les paramètres sont ajustés jusqu'à ce que cette différence soit aussi faible que possible.

Dans le cas de l'ajustement des courbes par la méthode de régression, l'erreur standard et le coefficient de corrélation permettent de quantifier l'erreur.

L'erreur systématique permet de quantifier l'étalement des points autour de la courbe de régression et elle est définie par l'équation (II.22).

$$ES = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{points}}} (y_i - f(x_i))^2}{n_{\text{points}} - n_{\text{param}}}}$$
(II.22)

où y est la valeur calculée à partir du modèle de régression, y_i représente les points, et n_{param} est le nombre de paramètres du modèle (de manière à ce que le dénominateur corresponde au nombre de degrés de liberté).

Un autre moyen d'évaluer la qualité de l'ajustement est de calculer le coefficient de corrélation. Cette grandeur est définie de la manière suivante :

$$r \equiv \sqrt{\frac{S_t - S_r}{S_t}} \tag{II.23}$$

où:
$$S_i = \sum_{i=1}^{n_{\text{points}}} (\overline{y} - y_i)^2$$
 avec: $\overline{y} = \frac{1}{n_{\text{points}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{points}}} y_i$ (II.24)

et:
$$S_r = \sum_{i=1}^{n_{\text{points}}} (y_i - f(x_i))^2$$
 (II.25)

 S_t représente l'écart type c'est-à-dire l'étalement des données autour de la moyenne. En revanche, S_r calcule l'étalement des données autour du modèle de régression.

II-5.6.2 Dépendance des paramètres par rapport à la concentration

L'évolution de chacun des paramètres b_i , d_i , b_f et d_f en fonction de la concentration initiale est donnée dans les *Figures II.56* à *II.59*.



Figure II.56 : Evolution de b_i en fonction de la concentration initiale C_0



Figure II.57 : Evolution de d_i en fonction de la concentration initiale C_0



Figure II.58 : Evolution de b_f en fonction de la concentration initiale C_0



Figure II.59 : Evolution de d_f en fonction de la concentration initiale C_0

II-5.6.3 Dépendance des paramètres par rapport à la température

L'évolution de chacun des paramètres c_i et c_f en fonction de la température est donnée dans les *Figures II.60* et *II.61*.



Figure II.60 : Evolution de c_i en fonction de la température



Figure II.61 : Evolution de c_f en fonction de la température

II-5.6.4 Résultats de la modélisation

Les différentes courbes donnant l'évolution des paramètres du modèle en fonction de la concentration initiales C_0 ou de la température T sont tracées sur les *Figures II.56* à *II.61*.

Les équations ainsi que les coefficients de corrélation obtenus sont précisés dans les *Tableaux II.16* et *II.17*.

Concentration initiale <i>C</i> ₀	Paramètresen fonction de C_0		Coefficient de corrélation entre le modèle et les valeurs obtenues par l'expérimentation
$C_0 > 0,8045\%$	1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0		
(bain infini)	$b_i = 0.0292 C_0^{-0.5200}$	(11.26)	0,992
$C_0 > 0,8045\%$	A 0679		
(bain infini)	$d_i = 0,4349 C_0^{-0,0678}$	(II.27)	0,970
<i>C</i> ₀ < 12,8045%			
(bain fini)	$b_f = 2,4204 - 0,5462 C_0$	(II.28)	0,966
<i>C</i> ₀ < 12,8045%			
(bain fini)	$d_f = 0,3381 - 0,0452 C_0$	(II.29)	0,964

Tableau II.16 : Equations de b_i , d_i , b_f et d_f en fonction de la concentration

Concentration initiale C_{θ}	Paramètres en fonction de <i>T</i>		Coefficient de corrélation entre le modèle et les valeurs obtenues par l'expérimentation
C ₀ > 0,8045% (bain infini)	$c_i = -0,6524 + 0,0017 T$	(II.30)	0,988
C ₀ < 12,8045% (bain fini)	$c_f = 4,4086 - 0,0097 T$	(II.31)	0,997

Tableau II.17 : Equations de c_i et c_f en fonction de la concentration

II-5.7 Discussion

L'objectif était de trouver un modèle basé sur les équations de Hill et Wilson, qui prenne en compte l'influence de la température T et de la concentration initiale C_0 sur le coefficient de diffusion. Pour cela, nous avons émis l'hypothèse que ces équations étaient vérifiées sur un laps de temps court, si l'on respectait la dynamique du système.

Nous avons effectivement abouti à deux équations décrivant l'évolution du coefficient de diffusion selon le type de bain rencontré (infini ou fini), et qui dépendent de C_0 et T. Il s'agit maintenant de commenter les résultats obtenus.

II-5.7.1 Concernant les courbes de D = f(t)

La Figure II.42 qui représente la courbe donnant l'évolution du coefficient de diffusion au cours du temps pour la concentration de 1% à 130°C est difficilement exploitable puisque le moment de transition du bain infini vers le bain fini se produit au bout de quelques secondes seulement (voir Tableau II.8). Durant cette période nous n'effectuons que deux prélèvements donc les résultats obtenus pour D ne sont pas forcément représentatifs de la réalité ; il y a un grand risque d'erreur. C'est pourquoi les valeurs des paramètres correspondant aux chromosomes P_i et P_f n'ont pas été mentionnés dans les Tableaux II.10 et II.11.

Dans le cas du bain de transition, on peut également remarquer que l'amplitude du coefficient de diffusion pendant la phase de bain infini est nettement plus importante que pour la phase de bain fini.

II-5.7.2 Concernant les paramètres correspondant aux chromosomes P_i et P_f

Suite à l'optimisation, les paramètres b_i , d_i et b_f , d_f obtenus se sont avérés être indépendants de la température d'application. Plus précisément, b_i et d_i dépendent de la concentration initiale selon une fonction puissance alors que b_f et d_f dépendent de la concentration initiale de manière linéaire.

En revanche, les résultats obtenus après l'étape d'optimisation montrent que les paramètres c_i et c_f ne varient pas pour une température donnée, quelle que soit la concentration initiale. Ces paramètres sont reliés à la température d'application selon une fonction linéaire.

Les paramètres a_i et a_f sont plus difficiles à interpréter. En effet, la partie correspondant au bain fini est plus délicate à modéliser dans la mesure où les valeurs de la variable a_f sont proches de la limite de précision de MATLAB. C'est pourquoi la valeur de a_f est constante, égale à 10⁻¹⁶, quelles que soient la température et la concentration initiale en colorant.

En ce qui concerne le paramètre a_i , on observe une variation de sa valeur aussi bien selon la température que selon la concentration initiale. On peut émettre plusieurs hypothèses pour essayer d'expliquer ces résultats.

On peut supposer que les légères variations de a_i par rapport à la concentration initiale sont dues à la possible variation de la quantité de colorant dissous dans le bain au cours de la teinture.

Toutefois, on peut remarquer que les valeurs de a_i pour les concentrations initiales à 6, 8 et 16% sont extrêmement proches alors que la différence est plus marquée pour 2 et 4%. Pour ces deux dernières concentrations, la transition entre le bain infini et le bain fini se produit entre 10 et 20 minutes. On peut ainsi se demander si ce temps est assez long pour que

la valeur de $\left(\frac{M_t}{M_{\infty}}\right)_{transition}$ soit définie avec suffisamment de précision.

II-5.7.3 Evolution de D par rapport à la concentration en colorant dans la fibre

La *Figure II.62* permet de visualiser la manière dont le coefficient de diffusion dépend de la concentration en colorant dans la fibre.



Figure II.62 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la quantité de colorant dans la fibre pour 130°C

Comme nous l'avons souligné précédemment, on observe des variations de la valeur maximale du coefficient de diffusion et ceci se traduit à travers les variations du paramètre a_i .

Indépendamment de ce phénomène, on peut remarquer que globalement, le coefficient de diffusion semble varier de la même manière pour toutes les concentrations : la pente traduisant la diminution de D en fonction de la quantité de colorant dans la fibre est approximativement la même pour les différentes concentrations.

L'allure des courbes décrivant D en fonction de la concentration en colorant dans la fibre (M_t) est donc similaire pour toutes les concentrations. On observe globalement une diminution progressive de D à mesure que M_t augmente.

Cela peut s'expliquer par le fait qu'au début du processus de diffusion, les molécules entrent dans le substrat qui est complètement dépourvu de colorant, alors que les molécules qui vont entrer plus tardivement dans la matière vont devoir diffuser dans un substrat où des molécules de colorant sont déjà présentes, ce qui va influencer le processus de diffusion.



II-5.8 Conclusions et perspectives

La procédure de modélisation a permis d'obtenir deux équations donnant l'évolution du coefficient de diffusion au cours du temps selon le type de bain rencontré (infini ou fini). Ces modèles font intervenir chacun quatre paramètres a, b, c et d. Nous avons pu établir que les paramètres b et d dépendent uniquement de la concentration initiale en colorant alors que le paramètre c varie de manière linéaire avec la température.

Le paramètre a_f est constant quelles que soient la température et la concentration initiale en colorant. En revanche, on constate de légères fluctuations de a_i par rapport à la concentration initiale, phénomène qui est peut-être attribuable à la variation de la concentration en colorant dissous pendant la teinture ou à une imprécision dans le calcul de

 $\left(\frac{M_{t}}{M_{\infty}}\right)_{transition}$ pour les concentrations les plus faibles.

Dans le cas du bain de transition, la valeur du coefficient de diffusion est beaucoup plus importante pendant la phase de bain infini que pour la phase de bain fini.

La variation du coefficient de diffusion en fonction de la quantité de colorant dans la fibre semble suivre une évolution similaire pour toutes les concentrations pour une température d'étude donnée. Ainsi, D diminue progressivement à mesure que M_t augmente.

En effet, au début du processus de diffusion, les molécules entrent dans le substrat qui est complètement dépourvu de colorant, alors que les molécules suivantes vont devoir diffuser dans un substrat où des molécules de colorant sont déjà présentes, ce qui va influencer le processus de diffusion.

Il reste à pouvoir expliquer le rôle de chacun de ces paramètres par rapport au processus réel de la teinture et leur dépendance par rapport aux paramètres expérimentaux.

Par la suite, nous souhaitons pouvoir réaliser des « teintures virtuelles ». La « teinture virtuelle » peut être décrite selon la procédure suivante : Tout d'abord, on définit la concentration initiale en colorant et la conduite de température que l'on veut utiliser pendant le processus de teinture. Ensuite, le type de bain (infini, fini et de transition) est déterminé en utilisant les équations (I.31) à (I.33).

La deuxième étape consiste à calculer l'évolution du coefficient de diffusion grâce au modèle dynamique échantillonné (équation (II.18)). Ainsi, on divise le système en une série d'intervalles de temps très courts, qui respectent la dynamique du système. Les valeurs des coefficients de diffusion obtenues permettront d'appliquer les modèles de diffusion de Hill et Wilson dans des conditions non isothermes (la température varie pendant la teinture).

Enfin, les variations de l'absorption c'est-à-dire les valeurs de $\frac{M_t}{M_{\infty}}$ sont calculées grâce aux équations de Hill et Wilson. On peut ainsi connaître l'évolution de la quantité de colorant dans la fibre et estimer la nuance finale du support textile.

CONCLUSION GENERALE

A ce jour, l'étude des processus de teinture, en particulier celle du polyester, reste limitée en raison de leur complexité et des nombreux paramètres qui influent sur le résultat final. La mise au point d'un système de surveillance et de contrôle en temps réel serait d'une grande aide au milieu industriel afin d'optimiser le processus de teinture, et en particulier d'améliorer le taux de réussite en production. Cela passe par la connaissance de la cinétique de montée des colorants sur la fibre.

Une recherche bibliographique approfondie nous a permis de comprendre les phénomènes physico-chimiques intervenant lors de la teinture du polyester avec les colorants dispersés. Après avoir référencé les différents modèles de teinture existants dans la littérature, nous avons choisi de nous intéresser aux équations de diffusion. Toutefois, les modèles de diffusion de base ont plusieurs inconvénients à savoir qu'ils considèrent que le coefficient de diffusion est constant, indépendant de la concentration, et qu'ils ne sont applicables qu'à des processus isothermes. Ceci n'est pas représentatif des procédés de teinture réels donc il a été nécessaire d'établir un nouveau modèle basé sur les modèles existants et prenant en compte l'influence de la température et de la concentration sur le processus de diffusion.

Dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier le comportement des colorants dispersés en dispersion dans l'eau afin de pouvoir valider les mesures colorimétriques permettant de déterminer l'évolution de la concentration dans le bain de teinture.

Nos résultats ont confirmé le caractère instable des colorants dispersés en milieu aqueux, aussi bien au cours du temps que sous l'action de la chaleur.

Le choix du colorant s'est porté sur le Bleu Dispersé 56 qui présente l'avantage, par rapport aux autres colorants étudiés, de ne pas montrer de croissance des cristaux de colorant quand il est soumis à une température très élevée de manière prolongée.

Ensuite, nous avons déterminé la valeur de tous les paramètres intervenant lors du calcul du coefficient de diffusion, qu'ils soient liés au polyester (par exemple le rayon de la fibre) ou au système colorant / fibre (comme le coefficient de partage, l'épuisement final,...).

Enfin, la procédure de modélisation a permis d'aboutir à deux équations qui décrivent l'évolution du coefficient de diffusion en fonction du temps, de la température et de la concentration initiale. Chaque relation peut être appliquée selon le type de bain rencontré : infini ou fini ; le bain de transition correspond à la juxtaposition des deux équations.

Ce modèle comporte quatre paramètres a, b, c et d : b et d dépendent uniquement de la concentration initiale en colorant et c dépend de la température.

Nous avons également montré que l'évolution du coefficient de diffusion D en fonction de la concentration en colorant dans la fibre (M_t) présentait la même allure pour toutes les concentrations : D diminue quand M_t augmente.

Notre modèle permet de comprendre le fonctionnement du processus de teinture au niveau macroscopique c'est-à-dire de rendre compte de la manière dont le colorant diffuse dans la fibre. En revanche, il ne donne aucun renseignement concernant la localisation et la répartition du colorant à l'intérieur du fil. Nous avons réalisé des coupes transversales sur les fils teints à différentes concentrations prélevés à différents instants lors du processus de teinture. Toutefois, la technique utilisée et le matériel de microscopie dont nous disposons ne nous ont pas permis d'aboutir à des résultats exploitables.

L'Université de Caroline du Nord a utilisé un système de microscopie qu'ils nomment LSCM (Laser Scanning Confocal Microscopy) afin d'étudier la diffusion de la fluorescéine dans des fibres de Nylon-6,6 [119]. Cette technique permet de visualiser la structure interne des fibres sans avoir à effectuer de coupes. On peut ainsi facilement obtenir des images donnant la répartition en trois dimensions du colorant dans la fibre. Cette méthode est simple et rapide (quelques minutes) et peut donc être utilisée pour contrôler un processus de teinture en temps réel. Les coefficients de diffusion obtenus grâce à la méthode LCMS lors la teinture du Nylon-6,6 sont comparables aux coefficients de diffusion obtenus avec les méthodes traditionnelles. Il serait donc intéressant d'utiliser la technique développée par les Américains afin de relier le comportement du colorant au niveau microscopique à l'intérieur de la fibre au modèle que nous avons mis au point. Cela permettrait alors d'affiner le modèle et de justifier la dépendance de chacun des paramètres par rapport à la température ou la concentration, voire même de donner une signification physique ou physico-chimique à chaque terme.

Le travail de recherche pourrait également être poursuivi par l'étude de la teinture de nos fibres de polyester avec d'autres colorants afin de comparer les différentes cinétiques obtenues. L'utilisation de fibres de polyester possédant d'autres caractéristiques, par exemple les microfibres, pour la réalisation de nouveaux essais de teinture constitue également une voie de recherche non dénuée d'intérêt.

Ces études pourraient être complétées par l'étude de l'influence de la teinture sur les propriétés des fibres de polyester, que ce soient les propriétés thermomécaniques, mécaniques,...

D'une manière générale, nous pouvons dire que ce modèle demande à être plus affiné afin de pouvoir envisager une application industrielle. Cependant, nous insistons sur l'originalité du modèle développé qui permet de prendre en compte l'influence de la température et de la concentration initiale sur le processus de teinture du polyester à haute température.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Cunningham A. D., The Controlled Coloration Approach for Right First Time Dyeing of Polyester, *Text. Chem. Col.*, **29** N°1 (1997) pp 23-28.

[2] Koubaa M. A., De la commande prédictive à la commande de poursuite : mise en œuvre pour le pilotage d'un autoclave de teinture, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, (Décembre 1996).

[3] Polyester : 50 years of achievement, The Textile Institute, (1993).

[4] Koslowski Hans J., Dictionary of Man-made fibers, International Business Press Publishers, (1998).

[5] Dictionnaire des fibres et technologies textiles, Centre des Technologies Textiles, (1994).

[6] Polymers - Fibers and Textiles, a compendium, A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons, (1990).

[7] Dieval F., Contribution à la détermination de la structure des fibres et microfibres de polyester, Thèse, Université de Haute Alsace, (Octobre 1998).

[8] Warner S. B., Fiber Science, Prentice Hall, Englewood Cliffs, (1995).

[9] Physical Properties of Textile Fibres, The Textile Institute, (1993).

[10] BASF, Manuel, Teinture et Finissage des fibres de polyester.

[11] Raithey, Lawrence & Co LTD, La teinture des fibres de polyester, Imperial Chemical Industries Limited Dyestuffs Division, 3^{ème} Edition, (Octobre 1965).

[12] Burkinshaw S. M., Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing, Blackie Academic & Professional, (1995) Chapman & Hall.

[13] Baur C., Les Problèmes Posés par les Oligomères, Teintex, N°8-9 (1973) pp 497-499.

[14] Johnson A., The Theory of Coloration of Textiles, Second Edition, Society of Dyers and Colourists, (1989).

[15] Peters R. H., Textile Chemistry, vol III, The Physical Chemistry of Dyeing, Elsevier Scientific Publishing Company, (1975).

[16] Colorants and Auxiliaries Volume 1 : Colorants, Society of Dyers and Colourists, Edited by John Shore, (1990).

[17] Rivlin J., The Dyeing of Textile Fibers : Theory and Practice, (1992).

[18] The Dyeing of Synthetic-Polymer and Acetate Fibres, Society of Dyers and Colourists, Worshipful Company of Dyers, Edited by D. M. Nunn, (1979) Dyers Company Publications Trust.

[19] Murray A. et Mortimer K., Dye Auxiliaries in the Application of Disperse Dyes to Manmade Fibres, *JSDC*, **87** (1971) pp 173-181.

[20] Heimann S., Textile Auxiliaries : Dispersing Agents, Rev. Prog. Coloration, 11 (1981) pp 1-8.

[21] Datyner A., Interactions between auxiliaries and Dyes in the Dyebath, *Rev. Prog. Coloration*, **23** (1993) pp 40-50.

[22] Colorants and Auxiliaries Volume 2 : Auxiliaries, Society of Dyers and Colourists, Edited by John Shore, (1990).

[23] Etters J. N., Kinetics of Disperse Dye Sorption : Implications for Quality Control, *Amer. Dyestuff Rep.* **83** N°9 (1994) pp 42-48.

[24] Parfitt G. D., Dispersion of powders in liquids (Second edition), Applied Science Publishers LTD, (1973).

[25] Braun H., Particle Size and Solubility of Disperse Dyes, *Rev. Prog. Coloration*, 13 (1983) pp 62-72.

[26] Mairal A. K. et Guha S. B., Studies in the aggregation of disperse dyes, *JSDC*, **109** N°3 (1993) pp 120-122.

[27] Brown A. H. et Peters A. T., Halogenated Benzenes as Carriers for Dyeing Polyester Fibers Part I : Dyeing in Presence of Carrier, *Amer. Dyestuff Rep.* **57** N°4 (1968) pp 49-52.

[28] Fern A. et Hadfield H.R., Recent Progress in the Dyeing of Terylene Polyester Fibres, *JSDC*, **71** (1955) pp 840-856.

[29] Kärrholm M. et Lindberg J., Text. Research J., 26 (1956) p528.

[30] Vickerstaff T., Hexagon Digest, 20, ICI Publication, (Octobre 1954) p7.

[31] Millson H. E., Amer. Dyestuff Rep. 44 (1955) p417.

[32] Salvin V. S., Amer. Dyestuff Rep. 48 (1959) p35.

[33] Beal W. et Corbishley G.S.A., Dyeing and printing by solvent-assisted processes, *JSDC*, **87** N°10 (1971) pp 329-334.

[34] Fortess F. et Salvin V. S., Factors Influencing the Dyeing of Acetate Fibers With Disperse Nonionic Dyes, *Text. Research J.*, **28** N°12 (1958) pp 1009-1021.

[35] Ingamells W., Peters R. H. et Thornton S. R., The Mechanism of Carrier Dyeing, J. Appl. Polymer Sci., **17** (1973) pp 3733-3746.

[36] CIBA-GEIGY, Catalogue des Colorants Térasil pour la teinture des fibres de polyester, acétate et triacétate.

[37] Cegarra J., Puente P., Valldeperas J., The Dyeing of Textile Materials, (1981).

[38] Rochas P., Chemiefarsen, 10 (1960) p666.

[39] Merian E., Carbonell J., Lerch U. et Sanahuja V., The Saturation Values, Rates of Dyeing, Rates of Diffusion and Migration of Disperse Dyes on Heat-set Polyester Fibres, *JSDC*, **79** N°11 (1963) p 505-515.

[40] McDowell W. et Weingarten R., New Experimental Evidence about the Dyeing of Polyester Material with Disperse Dyes, *JSDC*, **85** N°12 (1969) pp 589-597.

[41] Gulrajani M. L., Mechanism of Exhaust Dyeing of Polyester, Colourage, Annual (1985).

[42] Schroeder H. E. et Remington W. R., Discuss. Faraday Soc., 16 (1954) p201.

[43] Vickerstaff T. et Waters E., JSDC, 58 (1941) p116.

[44] Million H. E. et Turl L. H., Microscopical Dyeing Phenomena; Studies with the Microdyeoscope, *Text. Research J.*, **21** N°10 (1951) pp 685-702.

[45] Bird C. L., Partovi H. K. et Tabron G., JSDC, 75 N°12 (1959) p 600.

[46] Merian E., Steric Factors Influencing the Dyeing of Hydrophobic Fibers, *Text. Research J.*, **36** N°7 (1966) pp 612-618.

[47] Textile Terms and Definitions, 10th Edition, The Textile Institute, (1995).

[48] Chen P. B., Determination of Colour Sensitivity for the Dyeing of Disperse Dyes, Thèse, Université Polytechnique de Hong-Kong, (1999).

[49] Militky J. et Rais J., A Simple Method for Determining the Diffusion Coefficient of a Dye from the Time of Half-dyeing, *JSDC*, **93** N°9 (1977) pp 346-347.

[50] McGregor R. et Peters R. H., The Effect of Rate of Flow on Rate of Dyeing – I: The Diffusional Boundary Layer in Dyeing, *JSDC*, **81** (1965) pp 393-400.

[51] Venkatamaran K., The Chemistry of Synthetic Dyes, VolVII, Academic Press, (1974).

[52] Dumbleton J. H., Bell J. P. et Murayama T., The Effect of Structural Changes on Dye Diffusion in Poly(ethylene Terephtalate), *J. Appl. Polymer Sci.*, **12** (1968) pp 2491-2508.

[53] Cegarra J. et Puente P., Influence of the Specific Surface of Polyester Fiber on the Kinetics of Dyeing with Disperse Dyes, *Text. Research J.*, **36** N°2 (1966) pp 134-142.

[54] Etters J. N., Kinetics of Dye Sorption : Effect of Dyebath Flow on Dyeing Uniformity, *Amer. Dyestuff Rep.*, **84** N°1 (1995) pp 38-43.

[55] Peters A. T. et Freeman H. S., Physico-Chemical Principles of Color Chemistry, Blackie Academic & Professional, (1996) Chapman & Hall.

[56] Zollinger H., Color Chemistry, VCH Weinheim (1991) Second Edition.

[57] Peters R. H. et Ingamells W., Theoretical Aspects of the Role of fibre Structure in Dyeing, *JSDC*, **89** N°11 (1973) pp 397-405.

[58] Williams M. L., Landel R. F. et Ferry J. D., The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids, J. Amer. Chem. Soc., 77 N°7 (1955) pp 3701-3706. [59] Hori T., Sato Y. et Shimizu T., Contribution of swelling, dye affinity, glass transition temperature and other factors to the experimental diffusion coefficient of a dye into polyethylene terephtalate from various solvents, *JSDC*, **97** N°1 (1981) pp 6-13.

[60] Hori T., Fujita I. et Shimizu T., Diffusion of Disperse Dyes into Nylon 6 Above and Below the Glass-transition Temperature, *JSDC*, 102 N°5/6 (1986) pp 181-185.

[61] Crank J., The Mathematics of Diffusion (Second edition), Oxford science publications, (1975), pp 1-374.

[62] Saatdjian E., Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques, Polytechnica, (1993).

[63] Vickerstaff T., The Physical Chemistry of Dyeing (Second edition), Published for Imperial chemical industries limited by Oliver and Boyd, (1954).

[64] Venkatamaran K., The Chemistry of Synthetic Dyes, VolVIII, Academic Press, (1978).

[65] Jones F., The Physical Chemistry of Dyeing, Rev. Prog. Coloration, 4 (1973) pp 64-72.

[66] Etters J. N., Sorption of Disperse Dye by Polyester Fibers - Boundary Layer Transitional Kinetics, *Text. Research J.*, **64** N°7 (1994) pp 406-413.

[67] Crank J. et Henry M. E., Diffusion in Media with Variable Properties – Part I. The Effect of a Variable Diffusion Coefficient on the Rates of Absorption ans Desorption, *Trans. Far. Soc.*, **45** (1949) pp 636-650.

[68] Crank J. et Henry M. E., Diffusion in Media with Variable Properties – Part II. The Effect of a Variable Diffusion Coefficient on the Concentration-distance Relationship in the Non-steady State, *Trans. Far. Soc.*, **45** (1949) pp 1119-1130.

[69] Gulrajani M. L. et Saxena R. K., Studies of the Glass Transition Temperature of Polyester Fibre by a Dyeing Method, *JSDC*, **95** N°9 (1979) pp 330-333.

[70] Perez J., Physique et Mécanique des Polymères Amorphes, Technique et Documentation – Lavoisier, (1992).

[71] Militky J., Relationship between Integral Diffusion Coefficient and Rate Constant in Dyeing Poly(EthyleneTerephtalate) Fibers with Disperse Dyes, *JSDC*, **95** N°9 (1979) pp 327-329.

[72] Odvarka J. et Hunkova J., The Influence of the Kinetics of Dissolution of Disperse Dyes on the Kinetics of Polyester Fibre Dyeing, *JSDC*, **99** N°7/8 (1983) pp 207-212.

[73] McGregor R. et Etters J. N., Transitional Kinetics in Disperse Dyeing, *Text. Chem. Col.*, 11 N°9 (1979) pp 59-63.

[74] Etters J. N., Influence of the Diffusional Boundary Layer on Dye Sorption from Finite Baths, *JSDC*, **107** N°3 (1991) pp 114-116.

[75] Etters J. N., Isothermal Sorption from Finite Baths : Effect of the Boundary Layer on Sorption of Diffusants by Solids of Various Geometrical Shapes, *J. Appl. Polymer Sci.*, **42** (1991) pp 1519-1523.

[76] Etters J. N., Mass Transport in Finite Baths : Effect of Surface Barriers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) pp 589-591.

[77] Etters J. N., Statistical Estimation of Diffusion Coefficients under Finite Bath, Surface Barrier Conditions, J. Appl. Polymer Sci., **49** (1993) pp 1205-1210.

[78] Wilson A. H., A Diffusion Problem in which the Amount of Diffusing Substance is Finite. I., *Philosophical Magazine*, (1948) pp 48-58.

[79] Crank J., A Diffusion Problem in which the Amount of Diffusing Substance is Finite. II. Diffusion with Non-Linear Adsorption, *Philosophical Magazine*, (1948) pp 140-149.

[80] Crank J., A Diffusion Problem in which the Amount of Diffusing Substance is Finite. IV. Solutions for Small Values of the Time, *Philosophical Magazine*, (1948) pp 362-376.

[81] Shibusawa T., Approximations Describing the Rate of Diffusion of Dye into an Infinite Cylinder and Plane Sheet from a Constant surface Concentration, *JSDC*, **95** N°5 (1979) pp 175-177.

[82] Shibusawa T., Polynomial Approximations Describing Rate of Dyeing from a Finite Bath, *JSDC*, **96** N°6 (1980) pp 293-296.

[83] Shibusawa T., Wide Ranging Polynomial Approximations to Wilson's and Hill's Equations, *JSDC*, **101** N°7/8 (1985) pp 231-234.

[84] Etters J. N., Diffusion equations made easy, Text. Chem. Col., 12 N°6 (1980) pp 140-145. [85] Urbanik A., Further Equations for Approximating the Rate of Dyeing Curve in Diffusion-Controlled Processes, *JSDC*, **92** (1976) pp 377-379.

[86] Kilby W. F., The Relation of the Apparent Diffusion Coefficient to the Time of Half-Dyeing, *JSDC*, **76** (1960) pp 479-484.

[87] Tsuda, Bulletin of the Text. Research Inst., Japan, N°36 (1962) p51.

[88] Inoue et Suda, Sen-i Gakkaishi, 24 (1968) p88.

[89] Urbanik A., Equation for Diffusion-Controlled Dyeing from a Finite Bath Simplified Rate of Dyeing, *JSDC*, **90** (1974) pp 444-445.

[90] Garvie W. M. et Neale S. M., The Absorption of Dyestuffs by Cellulose. Part VII : An Analysis of the Diffusion of Sky Blue FF through Single and Multiple Membranes, *Trans. Faraday Soc.*, **34** (1938) pp 335-350.

[91] Ostrowska B. et Narebska A., Diffusion of Dyes in Polyester Fibers. Part 2 : Diffusion Coefficients from the Radial Distribution Curves, *J. Appl. Polymer Sci.*, **25** N°12 (1980) pp 2845-2855.

[92] Kojima H. et Iijima T., Concentration Dependence of the Diffusion Coefficients of Disperse Dyes in Polyethylene Terephtalate, *JSDC*, **91** N°4 (1975) pp 103-105.

[93] Shibusawa T., Mathematical Expression of Rate Constants in Empirical Rate of Dyeing Equations in Disperse Dyeing, *JSDC*, **104** N°1 (1988) pp 28-33.

[94] Patterson D. et Sheldon R. P., The Dyeing of Polyester Fibres with Disperse Dyes, *Trans. Faraday Soc.*, (1959) pp 1254-1264.

[95] Popescu C. et Segal E., Non-isothermal Kinetic Method in the Study of Dyeing Processes, *JSDC*, **100** N°12 (1984) pp 399-400.

[96] Popescu C., The kinetics of dyeing : a non-isothermal approach, *JSDC*, **114** N°11 (1998) pp 336-341.

[97] Cleve E., Bach E., Denter U., Duffner H. et Schollmeyer E., New Mathematical Model for Determining Time-Dependent Adsorption and Diffusion of Dyes into Fibers Through Dye Sorption Curves in Combination Shades Part I : Mathematical Fundamentals, *Text. Research J.*, **67** N°10 (1997) pp 701-710.

[98] Fulford G., Forrester P. et Jones A., Modelling with Differential and Difference Equations, Cambridge University Press, 1997.

[99] http://www.eudil.fr/~eudil/vinman.

[100] Ciarlet P.G., Introduction à l'analyse numérique matricielle et à l'optimisation, Paris, Masson, (1990).

[101] http://www.esiea.fr/scientifique/ag.

[102] Holland J., Adaptation in Natural and Artificial Systems, University of Michigan Press, 1975.

[103] Michalewicz Z., Genetic Algorithms + Data Structures = Evolution Programs, AI Series. Springer-Verlag, New-York, 1994.

[104] Houck C. R., Joines J. A. et Kay M. G., A Genetic Algorithm for Function Optimization : A Matlab Implementation, NCSU-IE Technical, (1995), Report 95-09.

[105] Braun H., New Method for the Determination of the Solubility of Disperse Dyes, *JSDC*, **107** N°2 (1991) pp 77-83.

[106] Mitsuishi M., Naruoka Y., Shimizu M., Hamada K. et Ishiwatai T., The Effect of Disperse Dyes on the Glass Transition Temperature of Polymers, *JSDC*, **112** N°11 (1996) pp 333-335.

[107] De Clerck K. et Kiekens P., Characterisation of the Influence of Disperse Dyes on the Thermal Behaviour of Polyester Fibres by Conventional DSC and Modulated Temperature DSC, 18^{ème} Congrès FIACTC, Copenhague, Septembre 1999 p201.

[108] Beattie I. B., Dudley R. J. et Smalldon K. W., The Extraction and Classification of Dyes on Single Nylon, Polyacrylonitrile and Polyester Fibres, *JSDC*, **95** N°8 (1979) pp 295-302.

[109] Madan G. L. et Khan A. H., Determination of Dye on Textile Fibers – Part I : Disperse Dyes on Polyethylene Terephtalate, *Text. Research J.*, **48** N°8 (1978) pp 481-486.

[110] Kissa E., Determination of Disperse Dyes in Polyethylene Terephtalate Fibers, *Text. Research J.*, **49** N°4 (1979) pp 245-246.

[111] Lu J., Spiekermann C., McGregor R. et Brent Smith C., A Novel Approach to Modelling and Controlling Dyeing Processes, *Text. Chem. Col.*, **27** N°3 (1995) pp 31-36.

[112] Reddy M., Lee G., McGregor R. et Jasper W., Modeling of the Batch Dyeing Process, American Control Conference, (1995).

[113] Beck K. R., Madderra T. A. et Brent Smith C., Real-Time Data Acquisition in Batch Dyeing, *Text. Chem. Col.*, **23** N°6 (1991) pp 23-27.

[114] Lefeber M. R., Beck K. R., Brent Smith C., McGregor R. et Hunter W. D., Flow Injection Analysis of Dyebaths, *Text. Chem. Col.*, **26** N°5 (1994) pp 30-34.

[115] Flower J., Burley R. et Nobbs J., New Control Strategies for Batch Dyeing Operations Using Mathematical Modelling and Simulation, *JSDC*, **110** N°5/6 (1994) pp 167-169.

[116] Nobbs J., Control Parameters in Dyeing Machinery Operation, *JSDC*, **107** N°12 (1991) pp 431-433.

[117] Gilchrist A. et Nobbs J. H., Dyeing machine control using in-line colour measurement. Part 1 : In-line monitoring of colour in dye liquors, *JSDC*, **113** N°11 (1997) pp 327-332.

[118] Gilchrist A. et Nobbs J. H., Dyeing machine control using in-line colour measurement. Part 2 : On-line control of dye exhaustion rate, *JSDC*, **114** N°9 (1998) pp 247-254.

[119] Song Y., Srinivasarao M., Tonelli A., Balik C. M. et McGregor R., Laser Scanning Confocal Microscopy Study of Dye Diffusion in Fibers, *Macromolecules*, à paraître.
ANNEXES

Annexe 1 : Domaines d'application des fibres de polyester 21	4
Annexe 2 : Stabilité du polyester vis-à-vis de différents produits chimiques 21	6
Annexe 3 : Influence de la température sur des dispersions de colorant (sans DMF) 21	8
Annexe 4 : Stabilité des dispersions de colorant (sans DMF) au cours du temps 22	20
Annexe 5: Influence des produits auxiliaires sur des dispersions de colorant (sans DMF)22	1
Annexe 6 : Formules chimiques des différents colorants étudiés 22	5
Annexe 7 : Spectres de dispersions de colorants de différentes classes chimiques 22	6
Annexe 8 : Détermination de la quantité de DMF 22	8
Annexe 9 : Etude de la stabilité du colorant solubilisé dans la DMF au cours du temps 22	9
Annexe 10 : Influence de la température sur des dispersions de colorant (avec DMF) 23	0
Annexe 11 : Méthode d'Etters 23	1
Annexe 12 : Courbes $D_f = f(t)$ pour toutes les concentrations à 130°C 23	3
Annexe 13 : Courbes $D_f = f(t)$ pour toutes les concentrations à 120°C 23	6
Annexe 14 : Courbes $D_f = f(t)$ pour une concentration initiale en colorant de 4%	9

Domaines d'application des fibres de polyester

	Fil plat (multifilament)	
	de polyester	
Tissage		
Habillement homme et femme	++	
Chemises, chemisiers, vêtements de nuit	++	
Vêtements de sport, vêtements de travail	++	
Doublures	++	
Ameublement	+	
Linge de nuit, linge de table		
Tricotage sur métier chaîne		
Bas, chaussettes	+	
Vêtements de plage	+	
Voilages, rideaux	、 ↓ ↓	
Textiles pour automobile	++	
Bonneterie		
Habillement femme	+	
Vêtements de sport	+	
Tricots rectilignes		

Tableau 1.1 : Domaines d'application des fibres de polyester

	Fil plat (multifilament)	
	de polyester	
Textiles techniques	——————————————————————————————————————	
Armatures pour pneumatiques	++	
Enductions	+++	
Cordes, filets, courroies	++	
Tissus techniques	++	
Fils à coudre	++	

 Tableau 1.1 : Domaines d'application des fibres de polyester

+++ = très souvent ++ = souvent + = rarement

Stabilité du polyester vis-à-vis de différents produits chimiques

	Température ambiante	A chaud*	
Hydrocarbures aliphatiques, essence	stable	stable	
Benzène, toluène, xylène	stable	stable	
Chlorure de méthylène	stable		
Chloroforme	stable	stable	
Tétrachlorure de carbone	stable		
Perchloréthylène, trichloréthylène	stable	stable	
Chlorobenzène	stable		
o-Dichlorobenzène	stable	soluble	
Phénol (à 80%)	stable	soluble	
o-Chlorophénol		soluble	
m-Crésol	stable	soluble	
Nitrobenzène	stable	soluble	
Méthanol, éthanol	stable	stable	
Glycol	stable	soluble au bout d'un certain temps	
Alcool benzylique	stable	soluble	
Acétone	stable		
Cyclohexanone	stable	stable	
Dioxane	stable	stable	
Acétate d'éthyle	stable	stable	
Acide formique	stable	stable	
Acide acétique glacial	stable	stable	
Diméthylformamide	stable		

Tableau 2.1 : Stabilité du polyester vis-à-vis de différents produits chimiques

	Température ambiante	A chaud*
Hydrate d'éthylènediamine	stable	
N-Méthylpyrrolidone	stable	soluble
Pyridine	stable	
Sulfure de carbone simple	stable	
Acide sulfurique dilué	stable	
Acide sulfurique concentré	soluble	
Acide chlorhydrique concentré	stable	décomposition lente
Acide nitrique concentré	décomposition lente	décomposition
Acide phosphorique concentré	stable	décomposition lente
Potasse caustique à 40%	saponification superficielle	
Alcali dilué	stable	saponification superficielle
Carbonate de soude à 10%	stable	stable
Hypochlorite de soude, solution	stable	stable
Chlorite de sodium, solution	stable	stable
Eau oxygénée concentrée	stable	stable
Bichromate de potassium, solution	stable	stable
"Hydrosulfite" (dithionite de		
sodium), solution	stable	stable

Tableau 2.1 : Domaines d'application des fibres de polyester

* : à chaud signifie à la température d'ébullition du solvantLa mention stable indique que la fibre ne subit pas de modification visible

.







Figure 3.1 : Spectres d'absorption d'une solution contenant 0,3g/L de Bleu Foron RDGL pour différentes températures



Figure 3.2 : Spectres d'absorption d'une solution contenant 2,4g/L de Bleu Foron RDGL pour différentes températures





Figure 4.1 : Spectres d'absorption d'une solution contenant 1,2g/L de Bleu Foron RDGL chauffée à 130°C pris à différents jours d'intervalle



Influence des produits auxiliaires sur les spectres d'absorption des dispersions de colorant (sans DMF)



Figure 5.1 : Spectres d'absorption pour des solutions contenant 1,2g/L de Bleu Foron RDGL prélevées à une température de 20°C



Figure 5.2 : Spectres d'absorption pour des solutions contenant 1,2g/L de Bleu Foron RDGL prélevées à une température de 70°C



Figure 5.3 : Spectres d'absorption pour des solutions contenant 1,2g/L de Bleu Foron RDGL prélevées à une température de 80°C



Figure 5.4 : Spectres d'absorption pour des solutions contenant 1,2g/L de Bleu Foron RDGL prélevées à une température de 90°C



Figure 5.5 : Spectres d'absorption pour des solutions contenant 1,2g/L de Bleu Foron RDGL prélevées à une température de 100°C



Figure 5.6 : Spectres d'absorption pour des solutions contenant 1,2g/L de Bleu Foron RDGL prélevées à une température de 110°C



Figure 5.7 : Spectres d'absorption pour des solutions contenant 1,2g/L de Bleu Foron RDGL prélevées à une température de 120°C



Figure 5.8 : Spectres d'absorption pour des solutions contenant 1,2g/L de Bleu Foron RDGL prélevées à une température de 130°C

Formules chimiques des différents colorants étudiés



Formule chimique du Bleu Dispersé 73



Formule chimique du Rouge Dispersé 82



Formule chimique du Rouge Dispersé 151



Formule chimique du Jaune Dispersé 42

Spectres d'absorption de dispersions de colorants (sans DMF) de différentes classes chimiques



Figure 7.1 : Spectres d'absorption et courbe Absorbance =f(température) de solutions contenant 1,2g/L de Violet Dispersé 57



Figure 7.2 : Spectres d'absorption et courbe Absorbance =f(température) de solutions contenant 1,2g/L de Rouge Dispersé 82



Figure 7.3 : Spectres d'absorption et courbe Absorbance =f(température) de solutions contenant 1,2g/L de Jaune Dispersé 211



Figure 7.4 : Spectres d'absorption et courbe Absorbance =f(température) de solutions contenant 1,2g/L de Rouge Dispersé 151



Figure 7.5 : Spectres d'absorption et courbe Absorbance =f(température) de solutions contenant 1,2g/L de Jaune Dispersé 42





Figure 8.1 : Spectres d'absorption de solutions contenant 2,006g/L de Bleu Dispersé 79 avec différents volumes de DMF



Figure 8.2 : Spectres d'absorption de solutions contenant 2,02g/L de Bleu Dispersé 56 avec différents volumes de DMF





Figure 9.1 : Comparaison des courbes donnant l'absorbance en fonction du volume de DMF pour les solutions contenant 2,006g/L de Bleu Dispersé 79 prises à une semaine d'intervalle



Figure 9.2 : Comparaison des courbes donnant l'absorbance en fonction du volume de DMF pour les solutions contenant 2,02g/L de Bleu Dispersé 56 prises à une semaine d'intervalle

Influence de la température sur les spectres d'absorption des dispersions de colorant solubilisé dans la DMF



Figure 10.1 : Spectres d'absorption de solutions contenant 0,807g/L de Bleu Dispersé 183 diluées dans 4 volumes de DMF et pour différentes températures



Figure 10.2 : Spectres d'absorption de solutions contenant 0,801g/L de Bleu Dispersé 56 diluées dans 4 volumes de DMF et pour différentes températures

Annexe 11 Méthode d'Etters

Etters [66] a défini des notations particulières pour caractériser la valeur de $\frac{M_i}{M_{\infty}}$ selon que le bain soit fini ou infini.

Cas du bain infini :

$$f_{\text{sat}} = \frac{M_{t}}{M_{\infty}}$$
 absorption fractionnelle par rapport à la saturation

Cas du bain fini :

• •

$$f_{\infty} = \frac{M_{t}}{M_{\infty}}$$
 absorption fractionnelle par rapport à la situation d'équilibre

Ces deux grandeurs sont reliées par la relation suivante :

$$f_{\rm sat} = \frac{\alpha f_{\infty}^{\prime}}{1 + \alpha - f_{\infty}} \tag{11.1}$$

Selon McGregor [73], dans le cas du bain de transition, la transition du bain infini vers le bain fini a lieu lorsque :

$$f_{\infty} = f_{\text{sat}} \left[\frac{C_{\text{sat}}^s}{\alpha C_0 E_{\infty}} \right]$$
(11.2)

La méthode d'Etters a été utilisée pour déterminer l'évolution du coefficient de diffusion *D* au cours du temps à partir des valeurs expérimentales.

Ensuite, de la même manière que pour la *Figure III.56*, on cherche à déterminer comment le coefficient de diffusion dépend de la concentration en colorant dans la fibre (*Figure 11.1*).



Figure 11.1 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la quantité de colorant dans la fibre en utilisant la méthode d'Etters pour 130°C

Le facteur de pondération introduit lors de l'utilisation de la méthode d'Etters est équivalent à $\left[\frac{\alpha C_0 E_{\infty}}{C_{sat}^s}\right]$ (voir équation (11.2)). Les valeurs de ce paramètre sont définies pour chaque concentration dans le tableau ci-dessous :

	2,19%	4,22%	6,07%	8,10%
$\frac{\alpha C_0 E_{\infty}}{C_{\rm sat}^s}$	0,1712	0,3297	0,4738	0,6328

On observe de grandes différences entre les valeurs du maximum du coefficient de diffusion obtenu pour toutes les concentrations. Ces grandes variations peuvent s'expliquer par le facteur de pondération décrit ci-dessus et qui influe directement sur la valeur du coefficient de diffusion.

Courbes $D_f = f(t)$ pour toutes les concentrations à 130°C

1/3% et 130°C (bain de transition)



Figure 12.1 : Evolution de D_f au cours du temps pour 2,81% et 130°C pour toute la teinture (bain infini + bain fini)



Figure 12.2 : Evolution de D_f au cours du temps pour 4,22% et 130°C pour toute la teinture (bain infini + bain fini)



Figure 12.3 : Evolution de D_f au cours du temps pour 6,07% et 130°C pour toute la teinture (bain infini + bain fini)

3/6% et 130°C (bain de transition)

4/8% et 130°C (bain de transition)



Figure 12.4 : Evolution de D_f au cours du temps pour 8,10% et 130°C pour toute la teinture (bain infini + bain fini)

Courbes $D_f = f(t)$ pour toutes les concentrations à 120°C

1/2% et 120°C (bain de transition)



Figure 13.1 : Evolution de D_f au cours du temps pour 2,14% et 120°C pour toute la teinture (bain infini + bain fini)

2/4% et 120°C (bain de transition)



Figure 13.2 : Evolution de D_f au cours du temps pour 4,03% et 120°C pour toute la teinture (bain infini + bain fini)



3/6% et 120°C (bain de transition)

Figure 13.3 : Evolution de D_f au cours du temps pour 5,82% et 120°C pour toute la teinture (bain infini + bain fini)





Figure 13.4 : Evolution de D_f au cours du temps pour 7,77% et 120°C pour toute la teinture (bain infini + bain fini)



Figure 13.5 : Evolution de D_f au cours du temps pour 16,10% et 120°C pour toute la teinture (bain infini)

5/16% et 120°C (bain infini)

Courbes $D_f = f(t)$ pour toutes les températures pour une concentration initiale en colorant de 4%

1/4% et 135°C (bain de transition)



Figure 14.1 : Evolution de D_f au cours du temps pour 4,14% et 135°C pour toute la teinture (bain infini + bain fini)





Figure 14.2 : Evolution de D_f au cours du temps pour 3,94% et 125°C pour toute la teinture (bain infini + bain fini)



NINITECHN MANUNIN NUMBER NUMPER NU

Figure 14.3 : Evolution de D_f au cours du temps pour 4,14% et 115°C pour toute la teinture (bain infini + bain fini)