



HAL
open science

Développement d'un traitement textile alternatif à base de composés époxyde : Compréhension des réactions en jeu

Matthieu Landa

► **To cite this version:**

Matthieu Landa. Développement d'un traitement textile alternatif à base de composés époxyde : Compréhension des réactions en jeu. Matériaux. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LY-SEI052 . tel-03011240

HAL Id: tel-03011240

<https://theses.hal.science/tel-03011240>

Submitted on 18 Nov 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



INSA

NNT : 2019LYSEI052

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

Ecole Doctorale N° 34
MATERIAUX DE LYON

Spécialité de doctorat : Chimie des polymères

Soutenue publiquement le 22/07/2019, par :
MATTHIEU LANDA

Développement d'un traitement textile alternatif à base de composés époxyde: Compréhension des réactions en jeu

Devant le jury composé de :

| | | |
|-------------------|--------------------------------------|--------------------|
| JONQUIERES, Anne | Professeur (Université de Lorraine) | Rapporteur |
| DUFRESNE, Alain | Professeur (Grenoble INP PAGORA) | Rapporteur |
| GRELIER, Stéphane | Professeur (Université de Bordeaux) | Examineur |
| FLEURY, Etienne | Professeur (INSA LYON) | Directeur de thèse |
| CHARLOT, Aurélia | Maître de conférences (INSA LYON) | Co-encadrant |
| BERNARD, Julien | Chargé de recherche CNRS (INSA LYON) | Co-encadrant |
| RONJAT, Pauline | Chef de projet (IFTH) | Membre invité |

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

| SIGLE | ECOLE DOCTORALE | NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE |
|------------------|---|--|
| CHIMIE | CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr INSA : R. GOURDON | M. Stéphane DANIELE Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCEL YON-UMR 5256 Equipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX directeur@edchimie-lyon.fr |
| E.E.A. | ÉLECTRONIQUE ELECTROTECHNIQUE AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr | M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Ecully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr |
| E2M2 | ÉVOLUTION ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr | M. Philippe NORMAND UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr |
| EDISS | INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ http://www.ediss-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr | Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 Avenue Jean CAPELLE INSA de Lyon 69 621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04.72.68.49.16 emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr |
| INFOMATHS | INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr | M. Luca ZAMBONI Bât. Braconnier 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.26.23.45.52 zamboni@maths.univ-lyon1.fr |
| Matériaux | MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction ed.materiaux@insa-lyon.fr | M. Jean-Yves BUFFIÈRE INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr |
| MEGA | MÉCANIQUE ÉNERGÉTIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction mega@insa-lyon.fr | M. Jocelyn BONJOUR INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr |
| ScSo | ScSo* http://ed483.univ-lyon2.fr Sec. : Véronique GUICHARD INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 veronique.cervantes@univ-lyon2.fr | M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr |

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Résumé

Ce travail de thèse est consacré au développement de formulations aqueuses époxyde pouvant être utilisées comme traitement textile « easy-care » sur substrat cellulosique. Ce traitement consiste en l'amélioration des propriétés défroissables et de la stabilité dimensionnelle. Les propriétés « easy-care » sont apportées par des formulations réactives pouvant réticuler chimiquement les microfibrilles de cellulose (via les fonctions hydroxyle). Les formulations, développées lors de ces travaux de thèse, ont pour objectif de substituer celles utilisées actuellement car elles libèrent du formaldéhyde (produit CMR).

Après une étude bibliographique des alternatives aux dérivés formaldéhyde, l'utilisation de dérivés époxyde en présence d'un catalyseur acide (acide de Lewis : le tétrafluoroborate de zinc) a été sélectionnée comme stratégie principale. Différentes réactions peuvent subvenir lors du traitement d'un substrat cellulosique par ce type de formulation :

- La réticulation des chaînes de cellulose par étherification (souhaitée pour notre application)
- L'hydrolyse acide des fonctions époxyde
- L'oligomérisation cationique des dérivés époxyde

Les deux dernières réactions ont un impact néfaste sur la réactivité de la formulation.

Tout d'abord, nous avons souhaité contribuer à une meilleure compréhension du milieu réactionnel « époxyde + alcool + eau + catalyseur », peu étudié dans la littérature, à travers différentes réactions modèles. L'étherification d'alcool par des dérivés époxyde a notamment été vérifiée.

Des formulations, se différenciant par la quantité de catalyseur, la quantité de dérivés époxyde et la nature de l'époxyde, ont été appliquées à l'échelle laboratoire sur un substrat textile modèle (100% coton). Le greffage du dérivé époxyde a été mis en évidence par XPS et IRTF-ATR. L'impact du traitement sur les propriétés défroissables et mécaniques a été évaluée.

Une formulation époxyde a été sélectionnée, puis appliquée à un substrat industriel à l'échelle pilote afin de comparer les propriétés obtenues à celles d'un tissu référence

Table des matières générale

| | |
|--|-----------|
| TABLE DES MATIERES GENERALE..... | 1 |
| INTRODUCTION GENERALE | 7 |
| CHAPITRE I: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES TRAITEMENTS TEXTILES EASY-CARE | 13 |
| INTRODUCTION | 17 |
| I. PRESENTATION DU PRINCIPAL SUBSTRAT D'ÉTUDE : LE COTON..... | 20 |
| 1) <i>Le principal constituant du coton : la cellulose</i> | 20 |
| 2) <i>Cristallinité et polymorphisme de la cellulose</i> | 25 |
| II. LE TISSU COTON..... | 27 |
| 1) <i>Généralités sur le tissu coton</i> | 27 |
| 2) <i>Le pré-traitement du tissu coton</i> | 28 |
| 3) <i>Les apprêts</i> | 30 |
| i. Les apprêts mécaniques | 30 |
| ii. Les apprêts chimiques | 31 |
| 4) <i>Traitements « easy-care » sur tissu cellulosique</i> | 33 |
| i. Définition et origines physico-chimiques de la froissabilité | 33 |
| ii. Quantification des propriétés défroissables | 35 |
| iii. Traitement « easy-care »..... | 36 |
| iv. Premières études..... | 37 |
| III. REACTIFS A BASE DE FORMALDEHYDE OU DE GLYOXAL UTILISES POUR LES TRAITEMENTS « EASY-CARE » | 39 |
| 1) <i>Réactifs utilisant et libérant du formaldéhyde</i> | 39 |
| i. Chimie des réactifs à base de formaldéhyde..... | 39 |
| ii. La problématique de la libération du formaldéhyde | 44 |
| iii. Comparaison de résultats issus de l'application des différents systèmes à base de formaldéhyde. | 46 |
| 2) <i>Agents réactifs à base d'aldéhyde</i> | 48 |
| i. L'utilisation d'aldéhyde seul : le cas du glyoxal et du glutaraldéhyde | 49 |
| ii. Utilisation du 1,3-diméthyl-4,5-dihydroxyéthylèneurée (DMeDHEU) | 50 |
| IV. INNOVATIONS POUR LE TRAITEMENT « EASY-CARE »..... | 52 |
| 1) <i>Utilisation des poly(acides carboxyliques) (PAC)</i> | 52 |
| i. Réaction entre la cellulose et un poly(acide carboxylique) (PAC)..... | 52 |
| ii. Présentation des différents poly(acide carboxylique) testés..... | 54 |
| iii. L'utilisation de poly(amine acide carboxylique) | 58 |
| 2) <i>Utilisation du procédé sol-gel</i> | 60 |
| i. La chimie du procédé sol gel..... | 60 |
| ii. Utilisation du procédé sol-gel dans le cas de l'application d'un traitement easy-care..... | 61 |

| | |
|---|----|
| 3) Utilisation de dérivés époxyde..... | 63 |
| 4) Traitements impliquant des interactions ioniques | 67 |
| 5) L'avancée des traitements multifonctionnels..... | 72 |
| CONCLUSION | 79 |
| REFERENCES..... | 81 |

CHAPITRE II: CONTRIBUTION A LA COMPREHENSION DU MILIEU REACTIONNEL COMPLEXE

« ÉPOXYDE-EAU-ALCOOL » 95

| | |
|--|-----|
| TABLE DES MATIERES..... | 97 |
| INTRODUCTION | 99 |
| I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA CHIMIE DES EPOXYDES | 101 |
| 1) Étude de l'ouverture des cycles époxyde par l'eau..... | 101 |
| i. Mécanisme de l'hydrolyse d'un cycle époxyde en milieu acide | 101 |
| ii. Cinétique de l'hydrolyse | 103 |
| 2) Étude de l'ouverture des cycles époxyde par des alcools | 104 |
| 3) Étude de la polymérisation cationique des époxydes..... | 107 |
| i. L'étape d'amorçage de la polymérisation cationique des époxydes | 107 |
| ii. L'étape de propagation de la polymérisation cationique des époxydes..... | 108 |
| II. CHOIX ET CARACTERISATION DES REACTIFS UTILISES..... | 112 |
| 1) Choix des réactifs | 112 |
| 2) Caractérisation des époxydes pour le développement de traitement « easy-care »..... | 113 |
| i. Caractérisation du diglycidyle éther d'isosorbide..... | 113 |
| ii. Caractérisation du diglycidyle éther de poly(éthylène glycol)..... | 118 |
| 3) Caractérisation des époxydes pour les réactions modèles | 121 |
| 4) Caractérisation des alcools pour les réactions modèles..... | 123 |
| III. PREMIERS ESSAIS SUR SUBSTRATS PAPIER WHATMAN A PARTIR DES CONDITIONS DE LA LITTERATURE..... | 127 |
| IV. ÉTUDE DE L'OUVERTURE DE CYCLE DES EPOXYDES SELON DIFFERENTES REACTIONS MODELES..... | 130 |
| 1) Étude de la réactivité des fonctions époxyde en milieu aqueux en présence de $Zn(BF_4)_2$ | 130 |
| i. Stabilité des fonctions époxyde dans différentes formulations aqueuses | 131 |
| ii. Évaluation de l'influence de l'eau dans le cas d'un système réactif « époxyde monofonctionnel + eau + catalyseur » | 135 |
| 2) Étude de la réaction époxyde-alcool en milieu aqueux et en présence de $Zn(BF_4)_2$ | 139 |
| iii. Utilisation du méthoxy de Poly(éthylène glycol) | 140 |
| iv. Utilisation du Méthyl-Glucose | 148 |
| V. PERSPECTIVES : RECHERCHE DE NOUVEAUX CATALYSEURS | 156 |
| 1) Évaluation du greffage d'un composé époxyde sur substrat cellulosique en présence de $Zn(BF_4)_2$ | 156 |
| 2) Recherche de nouveaux catalyseurs..... | 161 |
| CONCLUSIONS..... | 165 |

| | |
|-----------------|-----|
| RÉFÉRENCES..... | 167 |
|-----------------|-----|

CHAPITRE III: TRAITEMENT DE SUBSTRATS TEXTILES PAR DES FORMULATIONS EPOXYDE ET CARACTERISATION DES PROPRIETES FINALES.....173

| | |
|--|-----|
| TABLE DES MATIERES..... | 175 |
| INTRODUCTION..... | 177 |
| I. DEVELOPPEMENT DE FORMULATIONS A L'ECHELLE LABORATOIRE..... | 179 |
| 1) <i>Présentation du procédé de traitement à l'échelle laboratoire</i> | 181 |
| 2) <i>Présentation des différentes formulations expérimentées : évaluation des rendements de matière</i> | 183 |
| II. MISE EN EVIDENCE DE LA PRESENCE DU TRAITEMENT A BASE DE COMPOSES EPOXYDE..... | 189 |
| 1) <i>Impact du traitement du substrat</i> | 189 |
| i. Signature chimique en extrême surface..... | 190 |
| ii. Signature chimique en surface..... | 198 |
| 2) <i>Répartition spatiale du traitement en surface du tissu</i> | 202 |
| 3) <i>Suivi de la morphologie</i> | 204 |
| III. IMPACT DU TRAITEMENT SUR LES PROPRIETES DEFROISSABLES ET MECANIQUES..... | 206 |
| 1) <i>Influence des paramètres du traitement sur les propriétés défroissables</i> | 207 |
| i. Propriétés défroissables des tissus traités par le PEGDE..... | 207 |
| ii. Propriétés défroissables des tissus traités par l'IDE..... | 209 |
| iii. Influence de la nature de l'époxyde sur les propriétés défroissables des tissus traités..... | 211 |
| 2) <i>Influence des paramètres du traitement sur les propriétés mécaniques</i> | 214 |
| i. Impact du catalyseur et du traitement thermique sur les propriétés mécaniques du substrat..... | 216 |
| ii. Évaluation des propriétés mécaniques des tissus traités par les formulations PEGDE..... | 219 |
| iii. Évaluation des propriétés mécaniques des tissus traités par les formulations à base d'IDE..... | 224 |
| iv. Influence de la nature de l'époxyde utilisé..... | 228 |
| 3) <i>Bilan des tendances</i> | 230 |
| 4) <i>Impact des traitements à base de composés époxyde sur la couleur du tissu</i> | 231 |
| 5) <i>Sélection des formulations pouvant substituer la formulation industrielle</i> | 232 |
| i. Caractérisation du substrat modifié par la formulation industrielle..... | 232 |
| ii. Sélection de la formulation de substitution..... | 234 |
| CONCLUSION..... | 237 |
| RÉFÉRENCES..... | 239 |

CHAPITRE IV: APPLICATION DE FORMULATIONS EPOXYDES SUR TISSU INDUSTRIEL.....245

| | |
|--|-----|
| TABLE DES MATIERES..... | 247 |
| INTRODUCTION..... | 249 |
| I. APPLICATION A L'ECHELLE LABORATOIRE..... | 250 |
| II. ESSAIS DE SCALE-UP..... | 253 |
| 1) <i>Description des additifs utilisés par TDV Industries</i> | 253 |

| | | |
|---|--|------------|
| 2) | <i>Essai de scale-up sur volume moyen (250mL) (IFTH)</i> | 254 |
| i. | Influence de l'ajout d'additifs sur les propriétés mécaniques et défroissables | 254 |
| ii. | Comportement des propriétés défroissables et mécaniques des tissus face aux lavages | 256 |
| 3) | <i>Essai pilote sur grand volume (1L) (TDV Industries)</i> | 258 |
| CONCLUSION | | 261 |
| RÉFÉRENCES | | 262 |
| CHAPITRE V: PARTIE EXPERIMENTALE | | 263 |
| I. | PARTIE EXPERIMENTALE RELATIVE AU CHAPITRE II | 267 |
| 1. | <i>Matériaux</i> | 267 |
| 2. | <i>Protocoles expérimentaux relatifs au traitement du papier whatmann et aux tests de délitement</i> | 268 |
| i. | Protocole de traitement du papier whatmann par une formulation époxyde | 268 |
| ii. | Protocole expérimental du test de délitement | 268 |
| 3. | <i>Protocoles expérimentaux relatifs à l'étude de stabilité des fonctions époxyde dans les différentes formulations testées</i> | 269 |
| i. | Étude de la stabilité des fonctions époxyde à température ambiante | 269 |
| ii. | Étude de la stabilité des fonctions époxyde à 140°C | 269 |
| 4. | <i>Protocole expérimental relatif à l'étude concernant l'influence de l'eau sur le système « époxyde monofonctionnel + catalyseur + D₂O »</i> | 269 |
| 5. | <i>Protocoles expérimentaux relatifs à l'étude de la réaction époxyde-alcool en milieu aqueux et en présence de Zn(BF₄)₂</i> | 270 |
| i. | Utilisation du PEG-OMe | 270 |
| ii. | Utilisation du MG | 270 |
| 6. | <i>Protocole de traitement du tissu 100% coton par le GPE</i> | 271 |
| II. | PARTIE EXPERIMENTALE RELATIVE AU CHAPITRE III ET IV | 272 |
| 1. | <i>Matériaux</i> | 272 |
| 2. | <i>Protocole de traitement d'un tissu à l'échelle laboratoire</i> | 272 |
| 3. | <i>Protocole de traitement utilisé lors de la première étape de « scale-up » (IFTH)</i> | 273 |
| i. | Préparation de la formulation | 273 |
| ii. | Protocole de traitement des tissus lors de cette étape de « scale-up » | 273 |
| iii. | Protocole de lavages des tissus traités | 273 |
| 4. | <i>Protocole de traitement utilisé lors de l'étape de « scale-up » à grande échelle (TDV Industries)</i> | 274 |
| III. | METHODES DE CARACTERISATION | 275 |
| 1. | <i>Spectroscopie confocale RAMAN</i> | 275 |
| 2. | <i>Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)</i> | 275 |
| 3. | <i>Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)</i> | 275 |
| 4. | <i>Spectrométrie de masse ESI-ToF</i> | 276 |

| | |
|---|------------|
| 5. Spectroscopie photoélectron X (XPS) | 276 |
| 6. Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) et Microscopie IRTF à réflectance totale atténuée (ATR) | 276 |
| 7. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)..... | 277 |
| 8. Mesure des angles rémanents (Mesure de défroissabilité) | 277 |
| 9. Tests de traction à la rupture | 278 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 281 |
| ANNEXES | 285 |
| ANNEXE 1 : CARACTERISATION DE L'IDE (ROQUETTE FRERES)..... | 287 |
| ANNEXE 2 : SPECTRES RELATIFS AU SUIVI DE L'HYDROLYSE DES FORMULATIONS EPOXYDES (BDE, IDE ET PEGDE) A T. A. | 288 |
| ANNEXE 3 : ÉVOLUTION DU POURCENTAGE DE FONCTIONS EPOXYDES DANS LES FORMULATIONS EN FONCTION DU TEMPS A T. A. | 291 |
| ANNEXE 4 : SPECTRES RELATIFS AU SUIVI DE L'HYDROLYSE DES FORMULATIONS EPOXYDES (BDE, IDE ET PEGDE) A 140°C..... | 292 |
| ANNEXE 5 : ÉVOLUTION DU POURCENTAGE DE FONCTIONS EPOXYDES DANS LES FORMULATIONS EN FONCTION DU TEMPS A 140°C..... | 295 |
| ANNEXE 6 : SPECTROMETRIE DE MASSE (ESI-TOF) DES ECHANTILLONS GIE + PEG-OME + $Zn(BF_4)_2$ + D_2O | 296 |
| ANNEXE 7 : SPECTROMETRIE DE MASSE (ESI-TOF) DU MG | 297 |
| ANNEXE 8 : SPECTRES RAMAN ISSUS DE L'USAGE DE NOUVEAUX CATALYSEURS | 298 |
| ANNEXE 9 : COMPARAISON DES SPECTRES IRTF DES SUBSTRATS TRAITES PAR LES FORMULATIONS EPOXYDES EN DEUX POINTS | 299 |
| ANNEXE 10 : ÉVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES DES SUBSTRATS TRAITES PAR LES FORMULATIONS PEGDE DANS LE SENS TRAME..... | 303 |
| ANNEXE 11 : ÉVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES DES SUBSTRATS TRAITES PAR LES FORMULATIONS IDE DANS LE SENS TRAME | 305 |
| ANNEXE 12 : ÉVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES DES TISSUS TRAITES PAR LES FORMULATIONS EPOXYDES ET INDUSTRIELLES (AVEC OU SANS ADDITIFS) EN FONCTION DES ETAPES DE RINÇAGE/LAVAGE (SCALE-UP IFTH) | 307 |
| ANNEXE 13 : COMPARAISON DES PROPRIETES DES TISSUS TRAITES PAR LA FORMULATION EPOXYDE A MOYENNE ECHELLE (IFTH) ET A GRANDE ECHELLE (TDV)..... | 308 |

Introduction générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans un projet collaboratif nommé NOFORMOL et labélisé par les pôles de compétitivité Techtera et Axelera. L'objectif premier de ce projet, financé par le Fond Unique Interministériel (FUI), impliquant divers partenaires industriels et académiques, est le développement de nouveaux traitements textiles anti-défroissables (ou « easy-care » dans la littérature Anglophone), ne libérant pas de formaldéhyde, ni lors de l'application sur le tissu, ni lors de la manipulation du textile. Ainsi, ce projet de grande envergure regroupe six partenaires :

- Senszo Colors, PME basée à Tarare (69), dont l'activité principale est l'impression et l'ennoblissement de textiles pour le marché de l'habillement,
- TDV Industries, PME basée à Laval (53), spécialisée dans la fabrication et le traitement de vêtements de travail (équipements de protection individuelle),
- RESCOLL, PME localisée à Pessac (33) et spécialiste dans les revêtements fonctionnels (peintures, vernis) et qui exploite notamment la voie sol-gel pour le développement de ces traitements,
- Science et Surface, Écully (69), qui est une société (PME) de conseils et services en analyses physico-chimiques des surfaces et interfaces de matériaux,
- L'institut Français du Textile et de l'Habillement (IFTH), localisé à Écully, qui est le centre technique industriel du textile et de l'habillement possédant des compétences en fonctionnalisation de surfaces textiles et en caractérisation, mesures de performance et de certifications de textile.
- Le laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères de l'INSA de Lyon (UMR CNRS 5223, IMP@INSA), dans lequel s'est déroulée ce travail de thèse.

Plus précisément, ce projet est axé sur le développement d'apprêts (nom technique définissant les traitements textiles) « easy-care » sur substrat textile cellulosique. Le terme « easy-care » est employé afin de caractériser les traitements améliorant la facilité d'entretien des tissus et plus particulièrement la défroissabilité et la stabilité dimensionnelle. Ces traitements sont appliqués principalement sur des substrats composés de fibres cellulose, à 100 % comme le coton ou la viscose, ou sur des textiles mixtes (cellulose/polyester). Les propriétés « easy-care » sont généralement apportées par des formulations réactives, aptes à réticuler chimiquement les fibres de cellulose en surface.

À ce titre, dans l'industrie textile, les produits à base de formaldéhyde ont grandement été utilisés et le sont encore en raison de leur efficacité, et de leurs faibles coûts. Toutefois, l'utilisation de ces composés est de plus en plus contestée, car ces traitements entraînent la libération de formaldéhyde à la fois lors de l'application du traitement et mais aussi lors de l'usage du textile traité. La quantité de

formaldéhyde libérée est, toutefois, de plus en plus faible. Depuis 2004, l'agence internationale de la recherche sur le cancer (IARC) a classé le formaldéhyde dans le groupe 1 des agents cancérigènes pour l'homme. Par conséquent, de nombreux projets visent à substituer les composés constituant ce type de traitements « easy-care », afin de ne manipuler aucun dérivé formaldéhyde, et c'est exactement dans ce contexte que s'inscrit le projet NOFORMOL.

Les formulations développées, dans le cadre de ce travail de thèse, seront comparées au traitement utilisé industriellement par l'un des membres du projet (TDV Industries) en termes de performances, de coût et d'impact environnemental. Un cahier des charges, tenant compte notamment des contraintes industrielles et des propriétés d'usage, a été fixé par TDV Industries et Senszo Colors, ce qui permet également de définir les défis et les enjeux techniques de ce projet de recherche. Ainsi :

- La formulation doit être appliquée en milieu aqueux.
- Elle ne doit libérer aucune trace de formaldéhyde, ni lors de son application, ni lors de l'utilisation et du port du textile traité.
- Elle doit permettre l'obtention du label Oekotex standard 100, garantissant l'absence de produit toxique et la protection des utilisateurs de textiles.
- Les produits chimiques utilisés dans la formulation doivent respecter la réglementation REACH, qui classe les produits chimiques (et peut restreindre leur utilisation) selon leur toxicité.
- La formulation doit être appliquée par foulardage. Ce procédé consiste en une imprégnation du substrat à température ambiante, une étape d'exprimage qui permet le contrôle de la quantité de matière déposée suivie d'un ou plusieurs traitements thermiques.
- La température et le temps de traitement doivent être respectivement inférieurs à 180°C et 5 minutes.
- La formulation réactive, constituant le traitement « easy-care » ne doit pas interagir de manière négative avec les additifs utilisés par TDV Industries (adoucissants, tensio-actifs).
- Les propriétés défroissables, la tenue mécanique (résistance à la traction) et la stabilité dimensionnelle du tissu traité par la nouvelle formulation doivent être au moins équivalentes à celles du tissu traité par la formulation industrielle de référence.
- La durabilité des propriétés défroissables et de la stabilité dimensionnelle vis-à-vis des lavages ménagers doivent être au minimum équivalentes à celles issues de l'application de la formulation de référence.
- Le traitement ne doit pas affecter les coloris du tissu.

Afin de répondre au mieux au cahier des charges fixé, trois stratégies ont été développées parallèlement, par les différents membres de ce projet collaboratif :

- L'IFTH propose d'étudier l'usage de poly(acide carboxyliques) comme composés réticulants,
- RESCOLL a basé sa recherche sur l'exploitation de la voie sol-gel en utilisant notamment des époxy-silanes,
- Enfin, concernant ce travail de thèse, réalisé à l'IMP, il s'agit de développer des formulations aqueuses réactives composées de dérivés époxydes multi-fonctionnels, en présence d'un catalyseur acide. L'objectif principal est d'induire une réticulation chimique de la cellulose via des réactions d'éthérisation entre les groupements époxyde des dérivés choisis et les fonctions hydroxyle accessibles des fibres textiles (Figure 1).

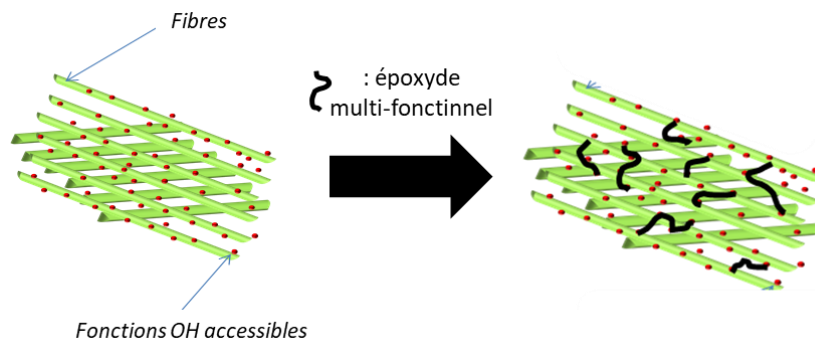


Figure 1 Schéma explicatif de la stratégie adoptée de réticulation de la cellulose par un dérivé époxyde multi-fonctionnel

Afin de mener à bien ce travail de thèse, une méthodologie en trois axes a été suivie et s'articule autour de :

- La compréhension des réactions pouvant se produire lors du traitement du substrat par des composés époxyde en milieu aqueux sous catalyse acide,
- Le développement de formulations, à base de composés époxyde, appliquées à un substrat modèle (tissu 100% coton) à l'échelle laboratoire,
- L'application d'une formulation époxyde de choix sur le substrat industriel à l'échelle laboratoire puis pré-industrielle.

Dans ce sens, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'emploi de deux dérivés époxyde, le diglycidyle éther de poly(éthylène glycol) (PEGDE) et le diglycidyle éther d'isosorbide (IDE), en présence de tétrafluoroborate de zinc comme catalyseur acide.

Ce manuscrit de thèse est divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art du traitement textile, et en particulier des traitements « easy-care ». Dans un premier temps, nous

présentons le substrat modèle, le coton, et son principal constituant, la cellulose, de l'échelle (macro)moléculaire à l'échelle macroscopique. Après une introduction des différents types d'apprêts, une attention particulière est portée aux modèles visant à expliquer et décrire le fonctionnement des traitements « easy-care ». Les différentes voies envisagées dans la bibliographie pour réticuler les substrats cellulosiques sont ensuite décrites, avec pour commencer une attention portant sur la chimie des composés à base de formaldéhyde, comportant des fonctions N-Méthylol. Les solutions alternatives à l'utilisation de ce type de composés sont ensuite introduites et à ce titre, les poly(acide carboxylique), la voie sol-gel, les interactions ioniques et les composés multi-époxydes sont présentés en détail. Enfin, ce chapitre se termine par la présentation de traitements multifonctionnels combinant à la fois l'apport de propriétés « easy-care » et de nouvelles propriétés comme l'ignifugation, l'hydro-lipophobie ou le caractère antimicrobien.

La stratégie chimique sélectionnée pour ce travail de thèse (époxyde/alcool en milieu aqueux acide, le tétrafluoroborate de zinc ($Zn(BF_4)_2$) peut impliquer diverses réactions chimiques qui peuvent potentiellement subvenir, comme :

- La réaction d'éthérification (réaction désirée) entre le substrat cellulosique et le groupement oxirane du dérivé époxyde
- La réaction d'hydrolyse des fonctions époxyde (ouverture des cycles oxirane par l'eau, conduisant à la formation de dérivés alcool)
- La réaction d'oligomérisation/polymérisation des composés époxydes par ouverture de cycle.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit présente une étude de compréhension des réactions chimiques pouvant subvenir lors du traitement. Une présentation bibliographique des trois réactions différentes est tout d'abord effectuée. La stabilité des fonctions époxyde dans certaines formulations d'étude est évaluée à température ambiante et à haute température (140°C). À travers différentes réactions modèles, le comportement d'un époxyde monofonctionnel, ainsi que l'influence de l'eau sur celui-ci, est étudié dans différents milieux réactionnels. Le greffage covalent d'un dérivé époxyde, en présence de différents types de catalyseurs, sur un substrat modèle, (100% coton), est analysé par spectroscopie RAMAN en mode microscopie confocal.

Le troisième chapitre de ce manuscrit décrit les différentes formulations aqueuses époxyde développées en tant que traitements textiles « easy-care » appliquées, à l'échelle laboratoire, sur un substrat modèle (tissu 100% coton). Pour se faire, les deux composés époxyde, le diglycidyle éther de poly(éthylène glycol) (PEGDE) et le diglycidyle éther d'isosorbide (IDE), ont été utilisés en milieu aqueux et en présence de tétrafluoroborate de zinc. Des analyses de surface et d'extrême surface sont entreprises afin de mettre en évidence la présence du traitement sur le substrat. Ensuite, les propriétés

défroissables et mécaniques des substrats modifiés par les différentes formulations expérimentées sont évaluées en fonction de différents paramètres, comme :

- Le pourcentage d'époxyde dans la formulation
- Le pourcentage de catalyseur dans la formulation
- L'apport en matière (quantité de matière greffée sur le substrat)
- La nature de l'époxyde.

Pour conclure ce chapitre, les propriétés mécaniques et défroissables du tissu traité par la formulation industrielle sont comparées à celles de certains tissus modifiés par les formulations époxyde, afin de sélectionner les formulations de choix répondant au mieux au cahier des charges.

Le dernier chapitre de ce manuscrit présente les résultats de l'application de formulations époxyde sélectionnées dans le chapitre III sur le tissu industriel (coton/polyester, 65%/35%) à l'échelle laboratoire puis lors de différentes étapes de « scale-up ». L'ajout d'additifs et la durabilité aux lavages des propriétés défroissables et mécaniques sont évalués dans cette partie. Une dernière étude permet de comparer les propriétés du tissu de référence de TDV avec un tissu traité, selon le même protocole, par une formulation époxyde.

Chapitre I : Étude bibliographique des traitements textiles easy-care

Table des matières

| | |
|--|----|
| CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES TRAITEMENTS TEXTILES EASY-CARE..... | 13 |
|--|----|

| | |
|--------------------|----|
| INTRODUCTION | 17 |
|--------------------|----|

| | |
|--|----|
| I. PRESENTATION DU PRINCIPAL SUBSTRAT D'ETUDE : LE COTON | 20 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| 1) <i>Le principal constituant du coton : la cellulose</i> | 20 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| 2) <i>Cristallinité et polymorphisme de la cellulose</i> | 25 |
|--|----|

| | |
|--------------------------|----|
| II. LE TISSU COTON | 27 |
|--------------------------|----|

| | |
|--|----|
| 1) <i>Généralités sur le tissu coton</i> | 27 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| 2) <i>Le pré-traitement du tissu coton</i> | 28 |
|--|----|

| | |
|-----------------------------|----|
| 3) <i>Les apprêts</i> | 30 |
|-----------------------------|----|

| | |
|---------------------------------|----|
| i. Les apprêts mécaniques | 30 |
|---------------------------------|----|

| | |
|---------------------------------|----|
| ii. Les apprêts chimiques | 31 |
|---------------------------------|----|

| | |
|--|----|
| 4) <i>Traitements « easy-care » sur tissu cellulosique</i> | 33 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| i. Définition et origines physico-chimiques de la froissabilité | 33 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| ii. Quantification des propriétés défroissables | 35 |
|---|----|

| | |
|-------------------------------------|----|
| iii. Traitement « easy-care » | 36 |
|-------------------------------------|----|

| | |
|----------------------------|----|
| iv. Premières études | 37 |
|----------------------------|----|

| | |
|--|----|
| III. REACTIFS A BASE DE FORMALDEHYDE OU DE GLYOXAL UTILISES POUR LES TRAITEMENTS « EASY-CARE » | 39 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| 1) <i>Reactifs utilisant et libérant du formaldéhyde</i> | 39 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| i. Chimie des réactifs à base de formaldéhyde | 39 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| ii. La problématique de la libération du formaldéhyde | 44 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| iii. Comparaison de résultats issus de l'application des différents systèmes à base de formaldéhyde | 46 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| 2) <i>Agents réactifs à base d'aldéhyde</i> | 48 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| i. L'utilisation d'aldéhyde seul : le cas du glyoxal et du glutaraldéhyde | 49 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| ii. Utilisation du 1,3-diméthyl-4,5-dihydroxyéthylénurée (DMeDHEU) | 50 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| IV. INNOVATIONS POUR LE TRAITEMENT « EASY-CARE » | 52 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| 1) <i>Utilisation des poly(acides carboxyliques) (PAC)</i> | 52 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| i. Réaction entre la cellulose et un poly(acide carboxylique) (PAC) | 52 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| ii. Présentation des différents poly(acide carboxylique) testés | 54 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| iii. L'utilisation de poly(amine acide carboxylique) | 58 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| 2) <i>Utilisation du procédé sol-gel</i> | 60 |
|--|----|

| | |
|---------------------------------------|----|
| i. La chimie du procédé sol gel | 60 |
|---------------------------------------|----|

| | | |
|------------------|--|-----------|
| ii. | Utilisation du procédé sol-gel dans le cas de l'application d'un traitement easy-care..... | 61 |
| 3) | <i>Utilisation de dérivés époxyde.....</i> | <i>63</i> |
| 4) | <i>Traitements impliquant des interactions ioniques</i> | <i>67</i> |
| 5) | <i>L'avancée des traitements multifonctionnels.....</i> | <i>72</i> |
| CONCLUSION | | 79 |
| REFERENCES..... | | 81 |

Introduction

L'industrie du textile est un domaine extrêmement varié, présent dans une multitude de domaines d'application et faisant appel à différentes technologies. Le terme textile est principalement utilisé pour désigner une étoffe ou un tissu. Cependant, il regroupe des notions diverses comme des fils, des filaments, des fibres, des tricots, des non-tissés, des tissés, des tressés, etc... participant à cette grande diversité.

Nous pouvons distinguer deux grandes classes de textiles :

- Les textiles traditionnels représentant les textiles utilisés en tant que vêtements ou pour un usage décoratif (draps, serviettes, etc...). Le confort et l'apparence de ceux-ci seront deux propriétés essentielles à respecter.
- Les textiles techniques correspondant aux textiles dont les propriétés mécaniques, chimiques et physico-chimiques sont plus importantes que les propriétés esthétiques. Ces matériaux trouvent leurs utilités dans de nombreux domaines tels que l'habitat, le génie civil, l'agriculture, le transport, le sport, la protection ou encore la médecine...

L'achat de textiles traditionnels est en recul de 2% par an depuis 2005 [1]. À l'inverse, la consommation de textiles techniques est en plein essor depuis 1995. En valeur, la consommation mondiale de textiles techniques est passée de 65 milliards d'euros en 1995 à 85 milliards d'euros en 2005. Il était même prévu que cette consommation atteigne 100 milliards d'euros en 2010 [2]. La part de marché européenne moyenne du textile technique représente 25% de la consommation de textile globale et atteint même 40% en France et Allemagne [3]. Avec le développement des textiles techniques, il est de plus en plus demandé aux textiles traditionnels de présenter des propriétés (par exemple : défroissabilité, déperlance, ignifugation etc.) similaires à moindre coût [4]. De nombreux traitements ont été développés afin de répondre à cette attente.

Une grande variété de matières premières est utilisée dans la fabrication de matériaux textiles [5]. La confection d'un matériau textile s'élabore à partir de fibres ou de filaments provenant de la matière première, elle-même issue de différentes origines. Elles peuvent être d'origine naturelle (végétales ou animales), artificielle ou synthétique. Le coton, le lin ou le chanvre représentent les principales matières premières naturelles végétales. La laine du mouton, ou la soie de la chenille du bombyx, sont les deux plus importantes matières naturelles animales. Ces matières naturelles sont les plus utilisées dans l'industrie textile.

Les matières artificielles regroupent des matières d'origine cellulosique comme la viscose ou le lyocell mais aussi des fibres de verres ou métalliques. Ces matières sont issues de produits naturels ayant subi une modification chimique. Les fibres synthétiques, principalement les polyamides

(notamment le PA6.6/Nylon) et les polyesters, sont largement développées et utilisées dans l'industrie textile.

Le projet NOFORMOL a pour but de développer un traitement afin d'améliorer les propriétés défroissables d'un textile défini. Le principal tissu industriel lié à ce projet est un tissu coton/polyester (65%/35%). Pour les travaux de cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés à un textile modèle qui est le tissu 100% coton (textile traditionnel).

Ce chapitre bibliographique a pour but d'introduire les points essentiels à la compréhension des travaux de cette thèse. Tout d'abord, une présentation multi-échelle du substrat modèle (le tissu coton) est effectuée, détaillant l'organisation d'une fibre ainsi que la structure chimique de son principal constituant, la cellulose.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, un regard est porté sur le tissu et plus particulièrement le coton. Les différentes étapes de pré-traitement, appliquées au tissu coton, y sont détaillées. Elles sont nécessaires avant l'application de colorant ou d'apprêt (nom technique utilisé pour désigner les traitements mécaniques ou chimiques appliqués au tissu). Une introduction des traitements mécaniques et chimiques est proposée. Le cas des traitements « easy-care » sur substrat cellulosique est ensuite détaillé. Le terme « easy-care » est couramment utilisé dans la littérature et désigne les traitements chimiques ayant pour but d'améliorer les propriétés défroissables et la stabilité dimensionnelle du substrat. Ce type de traitement est majoritairement utilisé sur les tissus coton. La théorie relative au traitement « easy-care » est expliquée, dans le cas du coton, afin de comprendre les causes de la froissabilité et comment y remédier.

Dans la troisième partie, nous présentons les différents composés à base de formaldéhyde (ou de glyoxal) qui ont été développés afin d'améliorer les propriétés « easy-care » d'un tissu coton. Cette amélioration se fait par réticulation des chaînes de cellulose via le composé utilisé. Le problème de l'utilisation de ces formulations est la libération de sous-produits toxiques comme le formaldéhyde ou le glyoxal. Cet état de l'art des agents réactifs est important car le projet NOFORMOL, dans lequel s'inscrit cette thèse, a été bâti afin de trouver un substitut « vert », industriellement applicable, à ces composés. On porte notre attention, dans cette partie, sur les différentes voies exploitées afin de réduire la production de formaldéhyde lors de l'application du traitement comme lors de l'utilisation du tissu traité. Cette diminution n'étant plus suffisante pour certains labels (comme le label OEKOTEX), c'est la raison qui motive la recherche de nouveaux composés sans formaldéhyde.

La quatrième et dernière partie de ce chapitre bibliographique est consacrée aux travaux sur la substitution de formulations à base de formaldéhyde dans les traitements « easy-care ». Un intérêt particulier est porté à l'utilisation de poly(acide carboxylique) qui représente l'approche la plus étudiée actuellement. L'usage de précurseurs utilisés pour le procédé sol-gel est introduite. Ces précurseurs sont employés comme co-réactifs avec d'autres composés permettant la réticulation des chaînes de cellulose

ou comme agents réactifs. Ensuite, l'utilisation de composés époxyde comme agents de réticulation est abordée. Cette partie est fondamentale car elle est la base des travaux communiqués dans ce manuscrit. Pour des raisons qui sont précisées par la suite, cette stratégie a été succinctement explorée dans les années 50-60 mais abandonnée par la suite. Les principaux résultats de ces premières études sont discutés. Cette partie se terminera par deux ouvertures. La première a pour sujet l'amélioration des propriétés défroissables d'un tissu via des interactions ioniques (contrairement aux approches précédentes basées sur la réticulation par liaisons covalentes). La deuxième portera sur l'application de traitements multifonctionnels sur un textile. Cet axe de recherche est, avec celui sur la substitution de composés à base de formaldéhyde, primordial dans l'industrie textile car il vise à apporter de nouvelles propriétés au tissu en limitant les coûts et les temps de production ainsi que l'impact environnemental du procédé.

I. Présentation du principal substrat d'étude : le coton

Les travaux de cette thèse sont orientés principalement sur l'usage de substrats cellulosiques et plus particulièrement de tissus composés majoritairement de fibres de coton (le substrat modèle est 100% coton, le tissu industriel est composé à 65% de coton).

Le coton est la fibre textile la plus utilisée et produite dans le monde. Elle représentait un peu plus de 40% de la consommation mondiale de textile en 2004 [6]. La consommation actuelle est de l'ordre de 28% en part de marché [7]. Cette fibre naturelle présente une bonne prise en eau, ce qui apporte un certain confort lors du porté et une respirabilité au tissu confectionné ; c'est pourquoi ce type de tissu est utilisé comme textile traditionnel dans le monde vestimentaire. Les principaux inconvénients des tissus composés de coton sont le froissage et la faible stabilité dimensionnelle [4].

| Composant | Pourcentage massique (%) |
|---|--------------------------|
| Cellulose | 94 |
| Protéine | 1,3 |
| Pectine | 0,9 |
| Cire | 0,6 |
| Cendre (K ₂ O, CO ₂ , ...) | 1,2 |
| Autres composants (acides organique, pigments, sucres, etc...) | 2 |

Tableau 1 Composition chimique d'une fibre de coton [8]

McCall a conclu, dans son étude de 1951, qu'une fibre de coton est composée à 94% de cellulose (Tableau 1) [8]. D'autres composés comme des cires ou des protéines ont pu être détectées. Dans ce paragraphe, nous étudions tout d'abord la structure hiérarchique d'une fibre de coton de l'échelle (macro)moléculaire à l'échelle macroscopique. Puis, les différents polymorphes possibles de la cellulose sont examinés.

1) Le principal constituant du coton : la cellulose

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant dans le monde. La production annuelle de ce polysaccharide est de 10^{11} - 10^{12} tonnes par an [9]. Comme présenté dans le Tableau 1, elle est le constituant majoritaire du coton. Sa source principale de production reste néanmoins le bois, à partir duquel elle peut être extraite et séparée des autres composants du bois ; la lignine et l'hémicellulose, selon des protocoles bien connus [10].

La cellulose peut être examinée à différentes échelles d'observation : du matériau d'application à l'échelle macroscopique puis à l'échelle moléculaire. La Figure 2 présente l'analyse multi-échelle de

la cellulose dans le cas du papier. Les dimensions des composants dans le cas du coton ne sont pas strictement identiques à celles présentées en Figure 2 et seront discutées dans la suite de cette partie.

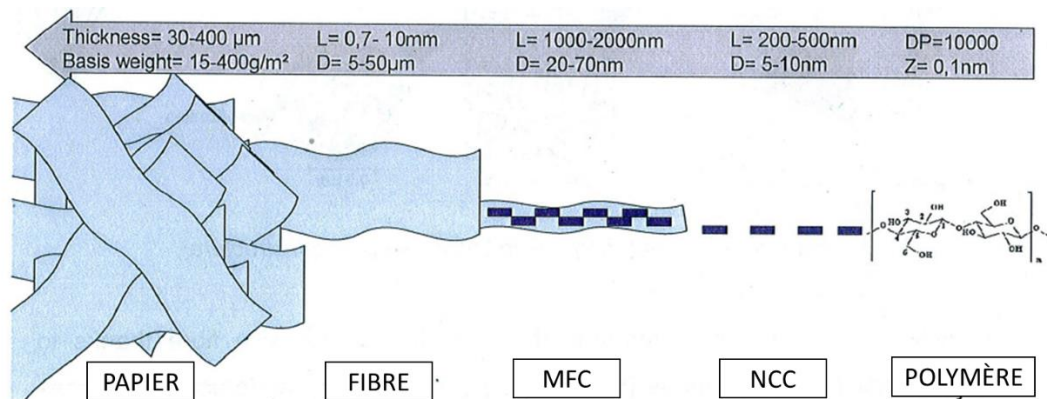


Figure 2 Représentation multi-échelle de la cellulose dans le cas du papier : de l'échelle macroscopique à l'échelle moléculaire (MFC : microfibrille de cellulose ; NCC : Nanocristaux de cellulose) [11]

La structure d'une fibre de coton est ici présentée selon trois échelles d'observation :

- i. À l'échelle moléculaire
- ii. À l'échelle mésoscopique
- iii. À l'échelle micrométrique

i. À l'échelle moléculaire, la cellulose est un polymère linéaire, le poly(anhydro glucose), composé d'unités de répétition de cellobiose, correspondant à deux unités anhydroglucose (AGU) liées entre elles par une liaison β -(1 \rightarrow 4)-glycosidique (Figure 3) [10]. Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose correspond au nombre d'unité AGU dans la chaîne polymère et dépend de la nature de la source de cellulose mais résulte surtout des traitements subis par celle-ci. Par exemple, dans le cas du coton natif, il est compris entre 14 000 et 23 000 [6].

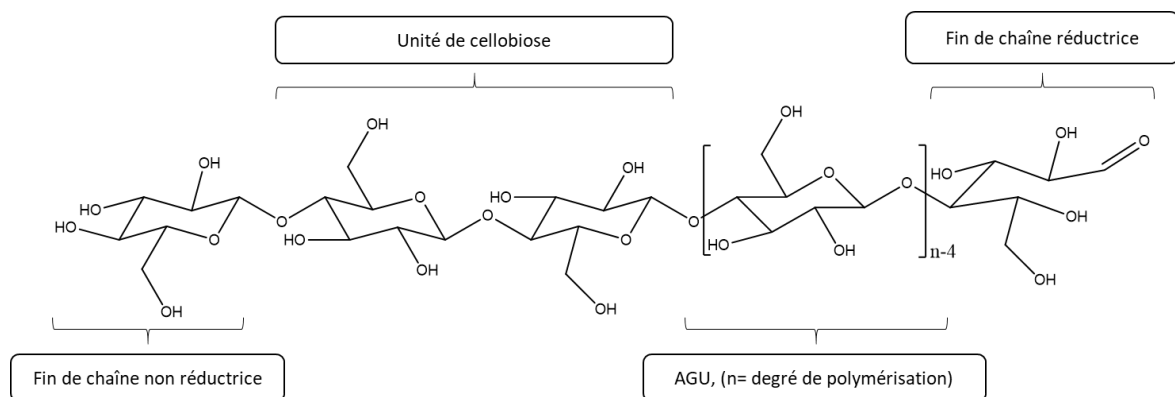


Figure 3 Structure macromoléculaire de la cellulose[10]

Chaque macromolécule comporte une fin de chaîne non réductrice et une fin de chaîne réductrice qui sont issues de l'ouverture d'une liaison glycosidique. La chaîne réductrice comporte une

fonction aldéhyde. La présence de ces deux extrémités provoque la création d'une polarité au sein de la molécule allant de la chaîne non réductrice à la chaîne réductrice. Les liaisons β -(1 \rightarrow 4)-glycosidiques induisent une configuration planaire en chaise. Les fonctions hydroxyle sont positionnées dans le plan des cycles, les atomes d'hydrogène ont une position verticale. La présence des fonctions hydroxyle et d'oxygène dans la structure des chaînes de cellulose permet la création de liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires (Figure 4) [4].

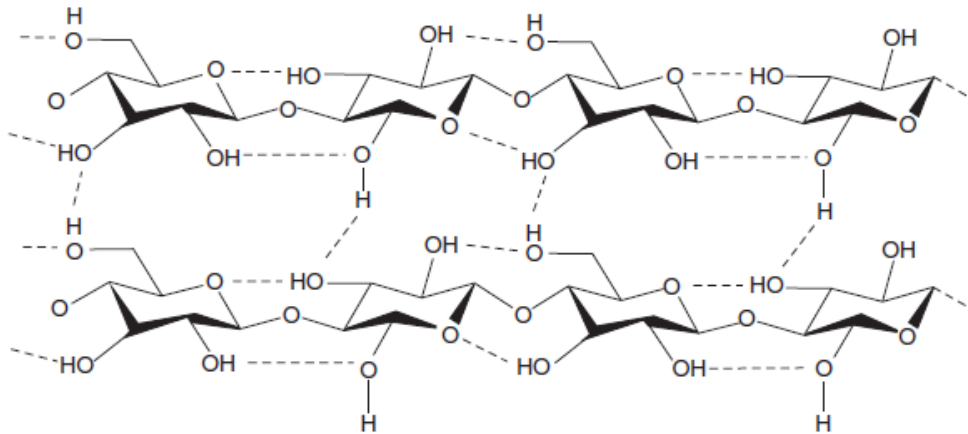


Figure 4 Liaisons hydrogène intra- et intermoléculaire dans la cellulose [4]

ii. Par la constitution de ces chaînes et la présence des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires, la cellulose a tendance à se structurer de manière très ordonnée à l'échelle mésoscopique. Hearle, en 1958, s'intéressa à la structure supramoléculaire et conclut que la cellulose se structure selon un modèle biphasique avec la présence de régions faiblement ordonnées (amorphe) et de régions très ordonnées (cristallines) [12]. Ce modèle a été confirmé par des analyses WAXS, SAXS, DRX et RMN ^{13}C CP/MAS [13]–[15]. Ces cristallites sont appelées, dans la littérature, nanocristaux de cellulose (NCC) (Figure 2). Les deux phases composent les microfibrilles de cellulose (MFC, Figure 2). Les microfibrilles sont formées d'une partie cristalline de chaînes de cellulose maintenues entre elles par des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires (les NCC) en leurs centres. Les chaînes de cellulose à la surface des parties cristallines et entre les parties cristallines (causées par des imperfections) sont associées à la phase amorphe des microfibrilles de celluloses. Les MFC de cellulose s'agglomèrent par le biais de la biomasse afin de créer une fibre de cellulose. Des nanofibrilles de cellulose (NFC) peuvent être obtenues par hydrolyse des MFC [16]. La cristallinité de la cellulose, issue des nombreuses interactions hydrogène, est responsable des bonnes propriétés mécaniques face à la traction. Elle est aussi à l'origine de la faible solubilité des matériaux cellulosiques dans les solvants organiques classiques [17]. Le taux de cristallinité des microfibrilles de cellulose peut être calculé par mesure des rayons X ; il est de l'ordre de 56 à 63% pour les fibres de coton [18].

iii.. L'architecture de la fibre de coton s'organise de la manière suivante (de l'extérieur jusqu'au centre) (Figure 5): cuticule, paroi primaire, paroi de transition, paroi secondaire et lumen [6], [19], [20].

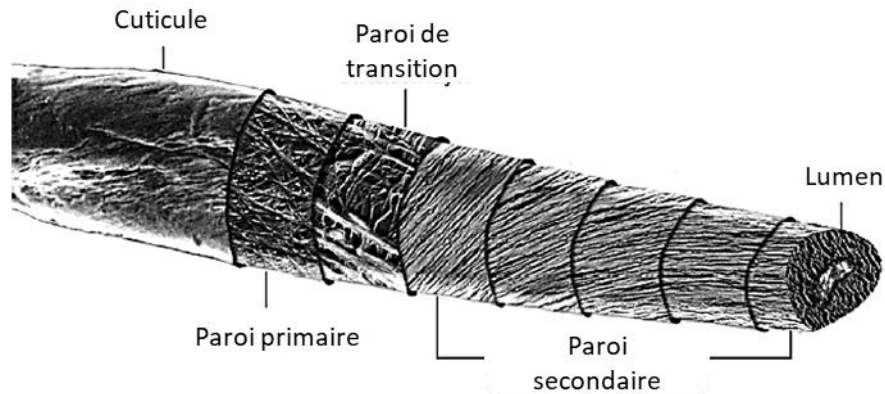


Figure 5 Structure d'une fibre de coton [6]

La couche la plus extérieure, ou cuticule, est composée principalement de cires et de pectines et d'autres composants non cellulosiques (pigments, acides organiques, sucres, sels inorganiques, sels d'acide organique ...). D'après des analyses de microscopie électronique, la cuticule correspond aux premières microfibrilles de la paroi primaire qui sont associées aux composants non cellulosiques de manière non organisée [6]. Ces composés permettent l'obtention d'une surface non fibrillaire, qui peut se dégrader facilement, et apportent aussi un caractère hydrophobe à la fibre permettant sa processabilité (nécessaire pour l'étape de filage et de tissage). Le reste de la paroi primaire n'est composé que de microfibrilles de cellulose. Les fibrilles se trouvent organisées de manière aléatoire.

Une paroi de transition, faite d'un tissu de microfibrilles hélicoïdales, est associée à la fois à la paroi primaire et secondaire. Le réseau intense de microfibrilles de la paroi primaire et la paroi de transition ont pour but de limiter le gonflement des microfibrilles de la paroi secondaire, et ainsi limiter leur séparation [6]. La paroi secondaire est composée exclusivement de microfibrilles de cellulose organisées de manière parallèle, formant une spirale. L'angle entre la direction des microfibrilles de cette paroi secondaire et l'axe de la fibre diffère selon la position des microfibrilles. Cet angle est d'environ 45° pour les microfibrilles proche de la paroi de transition et tend vers 0° plus les microfibrilles se rapprochent du lumen. Des analyses MEB montrent que le sens des spirales formées par les microfibrilles peut s'inverser de manière aléatoire le long de la fibre (Figure 6).

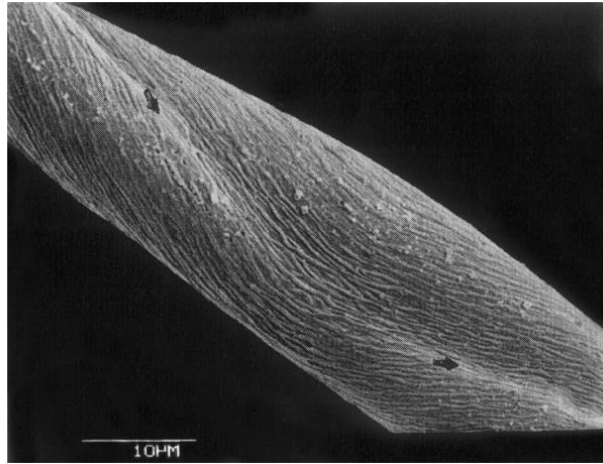


Figure 6 Surface de la paroi secondaire d'une fibre de cellulose montrant un changement de direction des spirales formées par les microfibrilles [6]

À l'état sec, aucune différence n'est observée entre les différentes couches de la paroi secondaire. L'analyse de sections de fibres gonflées par de l'eau permet de montrer ces différentes couches en les séparant par l'inclusion de liquide (Figure 7). L'espace créé entre les différentes couches de la paroi représente les points d'entrées du liquide dans la fibre et est donc significatif de l'accessibilité de la fibre par le liquide. Enfin, le centre de la fibre est nommé le lumen et représente une cavité qui contient des résidus de cellules permettant la croissance de la fibre lors de la biosynthèse.

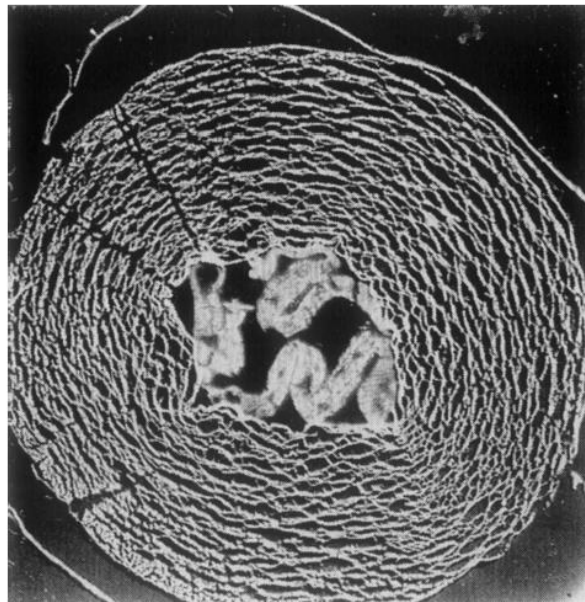


Figure 7 Vue d'une section transversale d'une fibre de coton gonflée [6]

À l'état hydraté, la fibre présente une forme tubulaire. Lors de la récolte du coton, la déshydratation (principalement du lumen) provoque une compression et une torsion de la fibre. Cela engendre une rétractation irrégulière qui cause la création de pores. Ces pores ne sont pas homogènes par leurs tailles, leurs formes et leurs volumes. La présence de ces pores joue sur l'accessibilité des sites

réactifs (les fonctions hydroxyles) et a donc un rôle essentiel dans toutes les réactions chimiques de modification de la cellulose en milieu hétérogène. Il faut noter que seules les fonctions réactives des chaînes de cellulose présentes dans les parties amorphes des microfibrilles ne sont accessibles lors des réactions de réticulation ou de fonctionnalisation. Ces pores ont pu être analysés par SAXS ou par mesure de sorption de vapeur d'eau [10], [19], [21]. La mesure SAXS a permis de renseigner sur le volume de pores (1,7% pour le coton), la surface intérieure des pores (entre 5,3 et 6 m²/g) et la taille moyennes des pores (environ 12 nm).

Afin de conclure cette introduction multi-échelles de la fibre de coton, on se propose de détailler les dimensions des différents composants. Ces dimensions dépendent fortement de l'origine de la cellulose étudiée. Dans le cas d'une fibre de coton les valeurs suivantes sont attendues [10], [16], [22], [23]:

- NCC : longueur : 5-10 nm / largeur : 3-7 nm
- NFC : Longueur 85-225nm / diamètre 6-18nm
- MFC : Diamètre 5-30 nm/ longueurs = quelque μm (jusqu'à 6 μm)
- Fibre de coton : longueur \approx 20-64 mm / diamètre \approx 6 à 36 μm .

2) Cristallinité et polymorphisme de la cellulose

Les macromolécules de cellulose peuvent s'organiser à l'échelle nanométrique grâce aux liaisons hydrogène inter et intramoléculaires et ainsi former un réseau cristallin (les NCC).

Quatre allomorphes de la cellulose sont décrits dans la littérature : cellulose I, II, III, IV [24], [25]. La cellulose I correspond à la cellulose naturelle et est appelée le plus souvent « cellulose native ». De nombreuses études ont été effectuées afin d'observer la structure de cet allomorphe. Il a été conclu par Sarko et *al* et, ensuite, Gardner que la structure cristalline pour la cellulose native est faite de chaînes de cellulose parallèles [14], [15]. En 1984, il a été mis en évidence, par Vanderhaart et Atalla par mesure RMN ¹³C CP-MAS, que l'allomorphe I de la cellulose se distingue en deux allomorphes : le I _{α} et le I _{β} [13]. Ces allomorphes se différencient entre eux par le motif des liaisons hydrogène [26]. L'allomorphe I _{β} est plus stable thermodynamiquement que l'allomorphe I _{α} (dit meta-stable). Il peut être obtenu par un traitement de l'allomorphe I _{α} (Figure 8) [27], [28]. Ces deux allomorphes peuvent être présents sur la même microfibrille, et la proportion de l'un par rapport à l'autre peut avoir un impact sur les propriétés physiques des fibres de cellulose [29]–[31]. Ce rapport dépend fortement de l'origine de la cellulose [32], [33].

La cellulose II est l'allomorphe le plus rencontré après la cellulose native. La cellulose II n'est pas présente dans la cellulose naturelle mais est le résultat d'un traitement chimique de celle-ci. Elle peut être obtenue selon deux mécanismes principaux : la mercerisation ou la régénération de la cellulose

naturelle. La mercerisation est un traitement de la cellulose à l'état solide par une solution fortement concentrée de soude puis un rinçage à l'eau (mise au point par John Mercer en 1850) [6]. La régénération est le résultat de la solubilisation de la cellulose suivie d'une recristallisation. Ces deux méthodes conduisent à un réarrangement des chaînes avec une organisation de façon antiparallèle [6], [29], [34]. Il résulte un réseau cristallin de type cellulose II considéré comme thermodynamiquement plus stable que la cellulose I du fait d'une plus grande densité de liaisons hydrogène intermoléculaires. La mercerisation d'un tissu de coton permet l'amélioration de sa stabilité dimensionnelle, de sa résistance à la traction, de sa brillance ainsi que de sa réactivité [6].

Deux autres polymorphes, la cellulose III et IV, comportant chacun des dimorphes, peuvent être obtenus à la suite de traitements appliqués à des celluloses I ou II. Ces différentes réactions sont regroupées sur la Figure 8 [11].

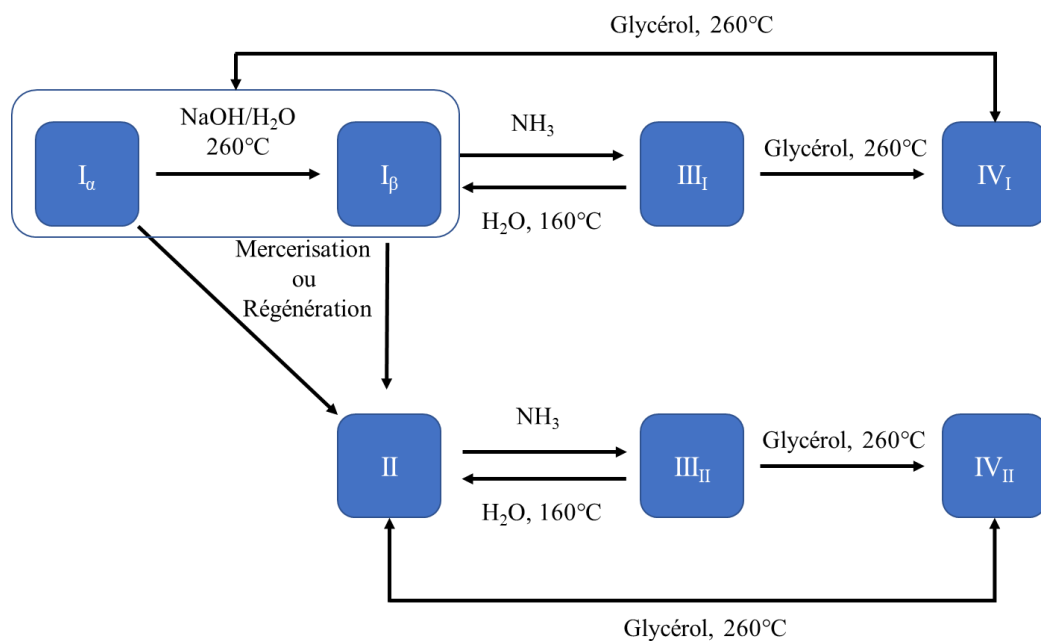


Figure 8 Relation entre les polymorphes de cellulose [11]

II. Le tissu coton

Cette partie de chapitre est consacrée à l'introduction du substrat modèle utilisé dans les travaux de cette thèse : le tissu coton.

Dans un premier temps, des généralités sur le tissu sont présentées. Cette partie est suivie de l'introduction du procédé de pré-traitement. Ce procédé est appliqué au tissu après le tissage et est primordial pour l'application de l'impression ou de divers traitements. Différents apprêts (nom technique pour traitement) mécaniques puis chimiques sont introduits. Le cas particulier des traitements chimiques « easy-care » conclut cette partie. Ce terme correspond à l'amélioration des propriétés défroissables et de stabilité dimensionnelle. Une réflexion sur l'origine de la froissabilité d'un tissu coton et les solutions pour y remédier sont abordées.

1) Généralités sur le tissu coton

De la récolte de la fibre à la confection du produit textile fini une multitude d'étapes est réalisée (Figure 9).

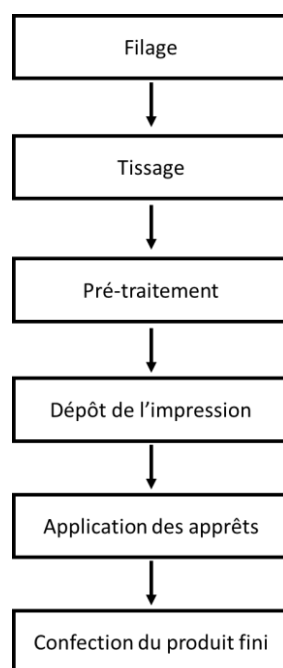


Figure 9 Schéma représentatif des différentes étapes de la création d'un produit textile (cas du coton)

La première étape est le filage, qui consiste à créer le fil qui composera le tissu. Dans le cas du coton, il s'agit d'assembler les différentes fibres de coton et d'enduire le fil d'une colle protectrice (amidon par exemple). L'étape de filage est suivie du tissage, pendant lequel les fils sont assemblés mécaniquement dans le but d'obtenir un tissu. Le tissu coton est pré-traité selon un procédé en quatre étapes présentées dans la partie suivante (cf ChapI II. 2)). Une fois le coton pré-traité, le dépôt de

l'impression sur le tissu peut être effectuée. Cette étape n'est pas détaillée dans ce manuscrit. Enfin le tissu coloré peut subir l'application d'apprêt (mot technique pour désigner des traitements chimiques, mécaniques ou enzymatiques). Après l'application des apprêts, le produit final peut être confectionné. Les différents traitements ont la nécessité de répondre à un cahier des charges précis [35], [36] :

- Compatibilité avec le textile utilisé et conservation (maintien) de ses propriétés,
- Apport de nouvelles propriétés de manière durable,
- Viabilité économique,
- Adaptabilité aux procédés industriels
- Compatibilité avec l'impression ou les apprêts utilisés
- Respect de l'environnement
- Compatibilité avec les réglementations sur la sécurité et la toxicité en vigueur (notamment REACH qui évalue la toxicité des substances chimiques et autorise ou restreint leurs utilisations)

Lors de la confection du tissu, beaucoup de produits chimiques sont consommés. La Figure 10 représente la répartition de la consommation en produits chimiques selon les différentes étapes de confection d'un tissu [37].

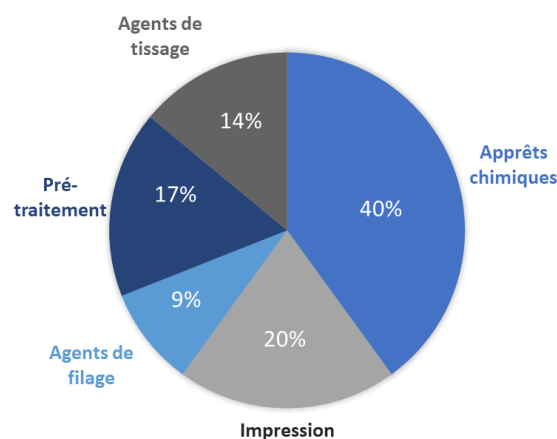


Figure 10 Consommation de produits chimiques lors de la confection d'un tissu [37]

Les apprêts chimiques et le pré-traitement représentent plus de la moitié (57%) de la consommation en produits chimiques lors de la confection du tissu. Il est donc primordial de s'intéresser à ces deux étapes. L'impression correspond à 20% des produits chimiques consommés mais cette étape n'est pas décrite dans ce manuscrit.

2) Le pré-traitement du tissu coton

Ce paragraphe présente le procédé de pré-traitement appliqué à un tissu coton. Cette technique est indispensable pour préparer le tissu à recevoir les traitements d'impression ou d'ennoblissement. Ce

procédé de pré-traitement a pour but d'éliminer toutes les substances non-désirées et issues du coton naturel, notamment celles en surface (cf partie I.1). L'application de ce procédé de pré-traitement permet aussi d'améliorer l'hydrophilie du tissu, son apparence (blanchiment) et sa réactivité. Le pré-traitement se fait selon quatre étapes qui sont le flamage, le désencollage, le décreusage et le blanchiment [38]–[40]. Un procédé standard de pré-traitement est présenté en Figure 11.

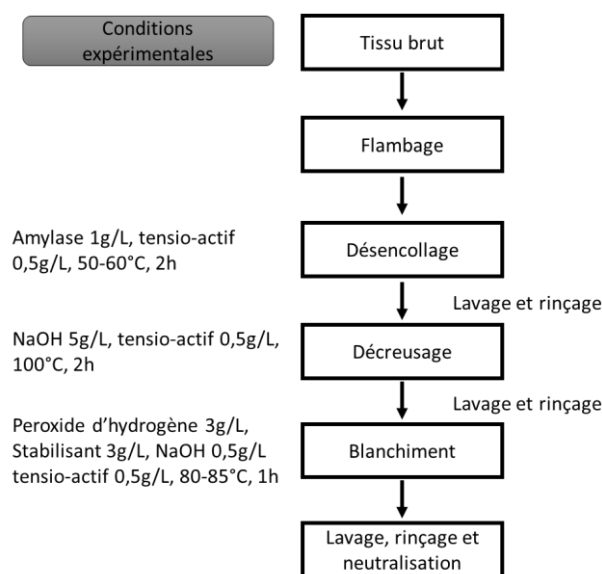


Figure 11 Procédé conventionnel de pré-traitement du coton [41]

La première étape de ce procédé est le flamage. Elle consiste à éliminer, par l'action de chaleur, les fibrilles de cellulose dégradées à la surface des fils lors du filage ou du tissu lors du tissage.

Des colles, à base d'amidon, de cellulose carboxyméthylée ou d'alcool polyvinylique, sont utilisées pour maintenir les fibres d'un fil de coton et protéger l'unité du fil lors du tissage. La présence de ces composés en surface des fils peut empêcher l'impression ou l'application d'un traitement chimique sur le tissu. Le désencollage a pour but d'éliminer les différents agents de collage déposés sur le fil. Conventionnellement, cette étape se fait par l'utilisation d'un bain contenant des enzymes, des acides ou des agents oxydants [40].

Le décreusage est un traitement qui élimine les différentes impuretés (cf Tableau 1) sur les fibres de coton. Afin d'améliorer l'hydrophilie du coton et de faciliter la pénétration des produits chimiques ces composants doivent être éliminés [42]. Cette étape se fait par l'utilisation de solution de soude ($c=0,2\text{mol/L}$) à ébullition [43]. Pour des raisons écologiques, des procédés enzymatiques ont été récemment mis au point [36], [43]. D'après Tzanov, les meilleurs résultats sont obtenus par l'emploi de pectinase en milieu aqueux [43].

Suite à ces premières étapes de pré-traitement, le coton garde une couleur jaune-brune. Afin d'obtenir un tissu final blanc (avant impression), une étape de blanchiment est nécessaire. La première méthode développée a été d'utiliser l'hypochlorite de chlore [40]. Pour des raisons environnementales,

des peroxydes d'hydrogène sont actuellement majoritairement employés. Dans ce sens, des études sur l'utilisation d'enzymes comme l'oxydase de glucose sont menées [44], [45].

3) Les apprêts

L'industrie textile cherche inlassablement à apporter de nouvelles solutions à ses clients, à améliorer la qualité des produits ou à incorporer au tissu de nouvelles propriétés de façon durable.

Ces traitements appliqués à un tissu sont appelés apprêts. Dans la bibliographie, il existe trois catégories différentes d'apprêts [4], [35], [37] :

i. Les apprêts mécaniques pour les traitements utilisant des procédés physiques sur le tissu (la mise en tension, la température, la pression, la friction).

ii. Les apprêts chimiques (ou énooblissement) qui permettent de procurer de nouvelles propriétés au tissu traité (ignifugation, hydrophobicité, défroissabilité). Ces traitements sont basés sur la modification chimique des fibres par des molécules (ou macromolécules) fonctionnalisées

iii. Les apprêts biotechnologiques, qui utilisent des enzymes afin de traiter et modifier les fibres. Ils sont actuellement en plein développement.

Ces différents types d'apprêts sont complémentaires et peuvent être appliqués à un même tissu.

Différents types d'apprêts mécaniques sont d'abord présentés. Une introduction générale sur les apprêts chimiques et leurs procédés d'application est ensuite menée.

i. Les apprêts mécaniques

Les apprêts mécaniques sont utilisés en fin de fabrication du tissu afin d'améliorer l'apparence finale de celui-ci, ou certaines propriétés mécaniques comme la stabilité dimensionnelle ou la résistance à la traction [46].

L'un des apprêts mécaniques classique est le calandrage. Le procédé consiste à faire passer le tissu entre deux rouleaux, constituant la calandre [5]. Le tissu, avant de passer dans la calandre, est préalablement étiré et vaporisé d'eau. L'un des rouleaux est rigide, il peut être chauffé, il est poli et tourne très rapidement. L'autre rouleau est plus malléable et vient exercer une pression sur le tissu. Ce traitement mécanique a pour but de lustrer la surface du tissu. Pour les textiles tissés, cette étape permet aussi de les aplatir. En effet, par le tissage et la forme ronde des fils, le tissu, une fois tissé, n'est pas parfaitement plat ce qui représente, possiblement, un problème esthétique. On parle de gaufrage lorsque cette technique est employée avec une calandre pour laquelle les rouleaux comportent un motif, résultat de l'association de deux moules disposés sur les rouleaux (l'un positif, l'autre négatif) [4].

Le grattage est un autre apprêt mécanique utilisé classiquement. Il consiste à gratter la surface du tissu ou de l'étoffe par des petites aiguilles métalliques très fines [1]. Ce traitement a pour objectif

de faire ressortir quelques fibrilles en surface du tissu. Par ce traitement, le textile a un aspect « duveteux », son toucher est beaucoup plus doux et il est plus chaud au porté. Le même type de traitement peut être appliqué par l'action d'un rouleau équipé d'un revêtement abrasif, c'est l'émerisage. Ces étapes sont souvent suivies d'une étape de rasage, qui permet d'égaliser la taille du duvet formé, par l'action de couteaux rotatifs [35].

Différents apprêts mécaniques ont pour but d'améliorer la stabilité dimensionnelle des tissus. La méthode de « decatizing », assimilable à du thermofixage, consiste à tremper le tissu dans de l'eau bouillante ou de le passer sous un flux d'air chaud pendant plus de 10 minutes et ensuite de le refroidir sous flux d'air froid[47]. Le sanforisage est un procédé dans lequel le tissu, après avoir été humidifié, est forcé mécaniquement à passer dans une calandre chauffée[48]. Cette méthode, qui compacte le tissu, a pour conséquence d'améliorer la stabilité dimensionnelle et les propriétés mécaniques du tissu.

ii. Les apprêts chimiques

Les apprêts chimiques ont pour but d'améliorer la qualité, le confort et l'usage des tissus mais aussi de lui procurer de nouvelles propriétés comme l'ignifugation [49], l'hydrophobie et/ou la lipophobie [50] ou bien des propriétés anti-microbiennes [51]. Cet apport de propriétés est la conséquence du greffage (par liaisons covalentes et/ou via des interactions ioniques) de molécules (ou macromolécules) fonctionnalisées sur le tissu. L'application de ces apprêts se fait en milieu aqueux (en solution ou émulsion). L'usage de solvants organiques et de COV (composés organiques volatiles) est très restreint pour des problèmes de toxicité et de sécurité.

Les principaux apprêts utilisés dans le domaine de l'ennoblissement sont les adoucissants. Ils ont pour objectif d'améliorer le toucher et la douceur du tissu. Ces agents adoucissants sont des tensio-actifs composés donc d'une longue chaîne hydrophobe et d'une petite partie hydrophile polaire. Il existe six catégories d'agents adoucissants assimilables à des tensio-actifs [52], [53] : les agents cationiques, anioniques, non-ioniques, amphotères (comme l'imidazoline), les agents réactifs et les silicones.

Pour les travaux, présentés dans ce manuscrit, les traitement « easy-care » ont été particulièrement étudiés. Ces traitements sont utilisés afin d'améliorer les propriétés défroissables et de stabilité dimensionnelle d'un tissu coton.

De nombreux procédés sont utilisés pour appliquer ces apprêts sur les tissus. Cette présentation regroupe des procédés conventionnels et des procédés seulement utilisés à l'échelle laboratoire. Les traitements chimiques sont le plus souvent déposés lors de l'étape finale de production du tissu ou, dans certains cas plus rares, après la confection du vêtement à traiter.

Le procédé d'application classique d'un apprêt chimique est le foulardage [54]. Il comprend plusieurs étapes ; la première consiste à faire passer le tissu dans un bain, dans lequel se trouve la formulation aqueuse du traitement. Ensuite, le tissu passe entre deux rouleaux (le foulard), entre lesquels

est imposée une pression. L'emport, c'est-à-dire la quantité de produit humide déposée sur le tissu, est régulé par la pression exercée entre les rouleaux et la vitesse de passage du tissu. Le passage dans le foulard est appelé l'exprimage et est représenté sur la Figure 12 a).

L'apprêt peut aussi être déposé sur le tissu par un procédé dit « mousse » dans lequel une mousse de haute densité contenant le produit actif est appliquée sur chaque face du tissu via différents cylindres. Ce procédé permet, d'une part, de consommer moins d'eau et d'énergie et, d'autre part, d'améliorer le rendement de dépôt comparativement au foulardage classique [55].

Dans certains cas où le procédé par foulardage n'est pas compatible avec les produits utilisés, l'application par pulvérisation peut être utilisée. Cette méthode consiste en une simple pulvérisation du traitement sur le tissu ou sur le vêtement final.

Quel que soit le mode d'application de la formulation sur le tissu utilisé, une étape de fixation de l'apprêt sur le tissu est nécessaire. Différents cas de figures sont possibles dans ce sens. Le tissu peut être séché sous flux d'air chaud (Figure 12 b) puis exposé à un traitement thermique (Figure 12 c) (procédé « pad dry cure »), il peut être directement soumis à un traitement thermique (pad cure). Dans ces deux cas, le traitement thermique agit comme l'étape, dite selon les termes textiliens, de « réticulation » de l'apprêt sur le tissu qui correspond au greffage du traitement sur le tissu. Le tissu peut être stocké sur un rouleau à la suite de l'étape d'exprimage pendant un certain temps (>24h) avant de subir l'étape de réticulation. Cette alternative est appelée « wet curing » et reste peu utilisée.

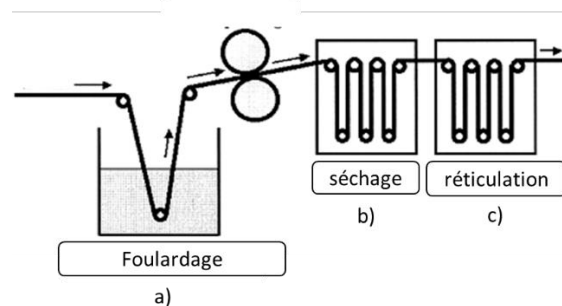


Figure 12 Schéma représentant le procédé "pad dry cure" utilisant le foulardage [54]

La méthode de réticulation la plus répandue est le traitement thermique. Cependant, d'autres procédés de réticulation ont été développés comme la réticulation sous UV [56], [57], par dual cure (UV/thermique) [58] ou par micro-ondes[59]. Ces alternatives présentent l'avantage d'être moins énergivores, mais il faut qu'elles soient compatibles avec la réactivité de l'apprêt sur le tissu.

Une méthode de dépôt de produits chimiques sous phase vapeur par l'utilisation de plasma a été développée à l'échelle laboratoire. Par cette méthode, une fine couche d'apprêt peut être déposée sur le substrat traité [4], [60]. L'application du traitement se fait en extrême surface et de manière homogène et permet de ne pas modifier les propriétés au cœur du substrat. Ce procédé n'est développé qu'à l'échelle laboratoire et semble aujourd'hui difficilement adaptable à l'échelle industrielle.

La méthode couche par couche (« Layer by Layer », LbL, Figure 13) [61] peut aussi être appliquée pour le traitement textile [62]. Cette méthode consiste en la formation de films très fins, construits par l'adsorption couche par couche de polycations et de polyanions. Ce film est donc composé d'un multicouche de polyélectrolytes. Comme pour le dépôt sous phase vapeur, ce procédé n'est utilisé qu'à l'échelle laboratoire et a permis la mise au point d'un système de relargage de médicaments sur un tissu PET [62].

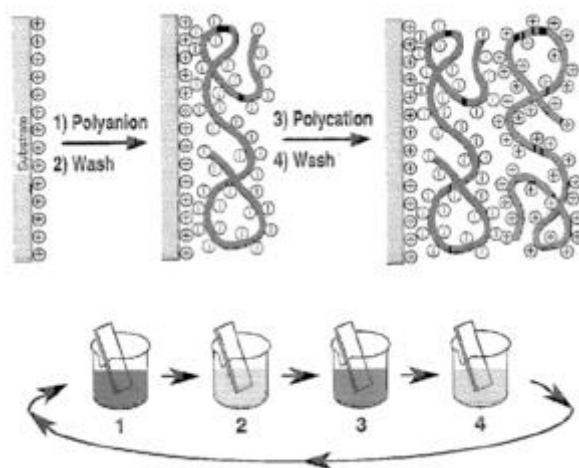


Figure 13 Schéma de formation d'un film polyélectrolyte par le procédé couche par couche [63]

Les travaux développés dans cette thèse consistent à mettre au point une formulation destinée à être mise en œuvre selon un procédé classique de foulardage suivi d'un traitement thermique comme étape de réticulation. Comme pour le procédé « pad dry cure » une étape de séchage peut être ajoutée.

4) Traitements « easy-care » sur tissu cellulosique

Le tissu coton, malgré ses avantages (faible coût, confort), présente une stabilité dimensionnelle faible ainsi que de très mauvaises propriétés défroissables. Les traitements « easy-care » sont élaborés afin de limiter ces deux inconvénients. Les causes de la formation d'un pli sur un tissu coton ainsi que les solutions pour y remédier sont abordées dans ce paragraphe.

i. Définition et origines physico-chimiques de la froissabilité

Le paramètre influençant le plus la résistance au pli, est la nature du tissu utilisé[64]. C'est pourquoi un tissu de soie ou de coton, tissés de manière semblable, ne présentent pas les mêmes comportements vis-à-vis du pli. Dans cette partie, seuls les cas des tissus cellulosiques (coton et viscose) sont abordés.

La résistance au pli d'un tissu dépend du procédé de confection du fil mais aussi du procédé de tissage [64], [65]. Les principaux phénomènes physiques liés à la formation de plis d'un tissu sont la

relaxation de contrainte, la flexibilité et la recouvrance élastique. Buck décrit que les épaisseurs du fil et du tissu étudiés ont un rôle important. Un tissu épais présente des propriétés défroissables supérieures à un tissu plus fin [64]. Lors du filage, les fibres de coton sont mises en torsion afin de créer le fil. Si la torsion utilisée lors de la confection du fil est trop importante, les fibres n'ont pas assez de liberté de mouvement pour relaxer la contrainte causée par la formation du pli. À l'inverse, une torsion trop faible entraîne une perte d'unité du fil. Par ailleurs, plus la maille du tissu limite le mouvement des fils, plus le caractère défroissable est faible. Un tissu anisotrope (composé de fils chaîne et trame) présente une meilleure défroissabilité qu'un tissu unidirectionnel (ne comportant qu'un sens principal d'utilisation) [64].

Le caractère défroissable dépend de plusieurs propriétés de la fibre comme sa rigidité, sa résilience (capacité d'une fibre à recouvrir une déformation), son élasticité ([64], [66], [67]) influencés eux même par la cristallinité de la fibre et l'orientation des fibres. Une fibre ordonnée, orientée unidirectionnellement présente une grande rigidité mais une faible résilience et élasticité et donc de faibles propriétés défroissables [66].

Dans la première partie de ce chapitre, la fibre de coton a été présentée comme composée en grande majorité de cellulose. Comme expliqué, la présence de nombreuses fonctions hydroxyle entraîne la création de liaisons inter et intramoléculaires entre les différentes chaînes de polysaccharide. Ces liaisons ont pour conséquence la création d'un réseau très ordonné (les cristallites) qui compose avec des chaînes non-ordonnées (la partie amorphe) les microfibrilles de cellulose. Ces microfibrilles s'agglomèrent et s'organisent afin de former une fibre de coton. La présence des cristallites procure un haut degré de cristallinité aux fibres de coton ($\chi_c=56-63\%$) [18]. Par la nature des fibres, le tissu coton présente une grande rigidité ce qui entraîne un très faible caractère élastique, qui est à l'origine, des mauvaises propriétés défroissables d'un tissu coton.

Lors de la recherche bibliographique, aucune étude théorique récente sur le mécanisme de froissage n'a été trouvée. Deux modèles datant de 1949 et 1960 sont décrits dans la suite de ce paragraphe. Le premier propose une théorie sur l'impact de l'hygroscopie sur la formation du pli [64]. Le second concerne les effets de contraintes mécaniques sur ce phénomène [68][69].

Buck a décrit cette première théorie sur le comportement du coton à l'état humide. La cellulose a un grand pouvoir hygroscopique [10]. L'eau adsorbée s'introduit dans les parties amorphes ce qui provoque la rupture des liaisons faibles entre les chaînes [64]. Cette dissociation peut favoriser la mobilité des chaînes. Lors de l'évaporation de l'eau adsorbée, les liaisons faibles intermoléculaires se reforment. Cependant, ces liaisons peuvent être différentes de celles de l'état initial par l'application d'une contrainte (formation d'un pli). Cette modification de liaisons faibles est facilitée par la mobilité des chaînes, qui est exacerbée par l'absorption d'eau. La formation de nouvelles liaisons hydrogène dans

les parties amorphes des microfibrilles causée par l'application d'une contrainte induit une modification macroscopique au niveau de la fibre et des fils se reflétant par la présence d'un pli.

Le second modèle est axé sur une étude à l'état sec. L'application d'une force sur les fibres (lors de la formation du pli) provoque une contrainte mécanique exercée sur des macromolécules maintenues entre elles par les liaisons inter et intramoléculaires. Afin de relâcher la contrainte, ces liaisons faibles vont se dissocier, ce qui induit un déplacement des macromolécules, principalement dans la partie amorphe. Une fois que la contrainte appliquée au système est relâchée par le déplacement des macromolécules, de nouvelles liaisons intermoléculaires sont créées. Ces nouvelles interactions figent le système dans un nouvel état sans jamais pouvoir revenir à son état initial. Ce raisonnement explique le faible pouvoir de recouvrement du coton et le marquage des plis. Ceci peut se traduire aussi par la présence d'une déformation permanente lors de tests de traction à petite échelle (cf Figure 14) [68][69].

Pour résumer, le caractère froissable du coton est dû, selon des études théoriques anciennes, à un faible caractère élastique des fibres induit par la cristallinité, ainsi qu'à une variation dimensionnelle de l'état sec à humide, et inversement. Ce changement est causé par la création de nouvelles interactions hydrogène intermoléculaires dans les parties amorphes des microfibrilles de cellulose [70]. Cependant, ces modèles ne prennent pas en compte les récentes avancées sur la cellulose et sa structure. En effet, il semble peu probable que l'eau puisse être absorbée au sein des microfibrilles, du fait de l'accessibilité de la cellulose ou qu'une relaxation de contrainte puisse engendrer un déplacement des chaînes de cellulose. Il est donc plus probable que ces phénomènes soient observés entre microfibrilles et non dans les microfibrilles.

ii. Quantification des propriétés défroissables

Deux normes peuvent être utilisées pour quantifier le caractère défroissable du tissu. La norme NF EN 22313 (semblable à la norme américaine AATCC66-2008) s'applique sur des tissus et consiste à mesurer l'angle rémanent pour caractériser la recouvrance du pli par le tissu. Ainsi, le tissu est plié en deux horizontalement et soumis à un poids ($m=1,016\text{kg}$) pendant 5min. À la fin de ce temps, le poids est retiré. Le tissu se dépliant est alors placé sur un outil d'analyse, permettant de lire l'angle rémanent. La mesure est prise après 5min. Afin d'être reproductible, la mesure doit être effectuée au moins 4 fois dans le sens chaîne et dans le sens trame. Dans la littérature, c'est la somme des deux angles rémanents issus de l'analyse dans le sens chaîne et dans le sens trame, exprimée en degré ($^{\circ}$), qui est utilisée le plus souvent.

D'autre part, la norme européenne ISO9867 :2009 (similaire à la norme américaine AATCC 128-2009) est basée sur une évaluation qualitative de l'apparence des tissus suite à l'application d'un pli. Le tissu est conditionné, puis plié sous l'action d'un poids normé et pendant une durée spécifique (les données n'ont pas été précisées). Le tissu est ensuite reconditionné à atmosphère standard puis est comparé avec une série d'éprouvettes classées de 1 à 5. L'éprouvette 5 étant celle présentant les

meilleures propriétés tandis que la 1 présente les moins bonnes. La norme américaine AATCC 124-2011 est aussi une norme qualitative basée sur l'apparence du tissu. Ainsi, suite à une série de lavages ménagers effectués avec différentes charges (textiles utilisés afin de simuler parfaitement le lavage ménager) et à un séchage spécifique (non précisé), les éprouvettes de tissus sont comparées à des éprouvettes de référence, notées de 1 à 5 (l'éprouvette 5 est celle ayant le moins de plis après lavage). La note de 3,5 est minimale pour considérer les propriétés défroissables du tissu correctes.

iii. Traitement « easy-care »

D'après les auteurs des modèles présentés précédemment (Buck, Perkerson et Cooke), la solution principalement développée pour apporter une stabilité dimensionnelle et des propriétés défroissables à un tissu cellulosique, consiste à appliquer des formulations réactives sur la surface du coton. Ces auteurs revendiquent, dans ce sens, la réticulation des différentes chaînes de cellulose présentes dans les microfibrilles par l'utilisation d'agents réticulants [3], [31], [62], [63], [65], [68]–[75]. D'après ce modèle, cette réaction se fait via les fonctions hydroxyle présentes dans la structure macromoléculaire de la cellulose et se fait principalement dans la phase amorphe des microfibrilles[78]. Cette réticulation ou liaison entre les chaînes permet de limiter le mouvement lors de l'application de contraintes ou lors du gonflement. Elle augmente la rigidité, ce qui entraîne une perte de flexibilité, mais améliore les propriétés élastiques des fibres, caractérisées notamment par la diminution de la déformation permanente [65]. Gagliardi a montré, dans le cas de la viscose, qu'à la suite d'un traitement utilisant du formaldéhyde comme agent réticulant, les propriétés défroissables et la recouvrance élastique sont améliorées (Figure 14). Ce modèle est celui repris par tous les auteurs ayant entrepris des recherches sur les traitements « easy-care ». Cependant il peut être remis en cause par l'avancée des recherches sur la cellulose. Il semble plus probable que les réticulations de chaînes n'aient lieu qu'en surface des microfibrilles et qu'elles soient inter- et intra-microfibrilles.

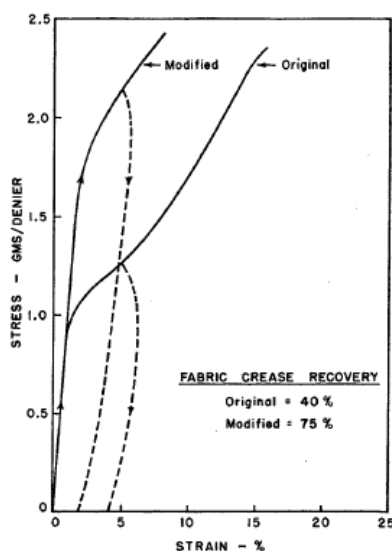


Figure 14 Influence d'un traitement "easy-care" à base de formaldéhyde lors d'un essai de traction aux petites déformations dans le cas de la viscose [65]

Une autre méthode, plus ancienne et moins développée, consiste à incorporer un traitement à base de polymère dans les pores des fibres afin de limiter la pénétration d'eau [71] ; cette pénétration étant l'une des causes du froissement d'un tissu cellulosique. Cette stratégie est très faiblement décrite et peu d'informations sur son utilisation ont été obtenues.

iv. Premières études

L'application d'un traitement « easy-care » utilisant un agent réticulant a été décrite pour la première fois par Eschalié en 1907 [79], et consiste à traiter de la cellulose régénérée (viscose) par du formaldéhyde. Cette méthode n'a, a priori, pas été utilisée en conditions industrielles. Le premier traitement ayant eu un développement industriel et commercial, a été l'utilisation de résine urée-formaldéhyde, développée par John en 1920 [70]. De manière générale, l'utilisation d'agents réticulants présente certains inconvénients comme la dégradation des propriétés mécaniques (résistance à la rupture, tenue à l'abrasion), due à l'utilisation de catalyseurs ; le jaunissement du tissu ou même la modification du toucher.

Certains traitements « easy-care » utilisent ou libèrent du formaldéhyde. Le formaldéhyde est un VOC incolore, très utilisé depuis sa découverte en 1859 par Alexandre Blouetov. Ce composé est hautement toxique et irritant par inhalation ou contact cutané. C'est pourquoi, des réglementations limitent son utilisation. Suite à la mise en place de la liste de produits interdits REACH, toute trace de formaldéhyde sera bientôt interdite. Des labels, comme le label européen OEKO-TEX, sont utilisés dans l'industrie textile pour garantir l'absence de produits dangereux pour la santé. Les normes ISO 148184-1 :2011 et ISO 148184-2 :2011 sont utilisées pour caractériser la libération de formaldéhyde par voie aqueuse, pour la première et dans l'air, pour la seconde.

Les prochaines parties de ce chapitre bibliographique sont consacrées à l'étude des agents réactifs utilisés dans les traitements « easy-care ». La première explore les différents agents réticulants à base de formaldéhyde ou de glyoxal. Ces deux produits étant toxiques, des substituants sont recherchés. La deuxième partie porte sur les réactifs alternatifs aux deux premières familles introduites et sur l'application de traitements multifonctionnels.

III. Réactifs à base de formaldéhyde ou de glyoxal utilisés pour les traitements « easy-care »

Dans cette partie, les premiers réactifs utilisés dans les traitements « easy-care » sont décrits. Ces produits ont la particularité d'être formés à partir de formaldéhyde. Dans un premier temps, une présentation historique du développement de ces produits et de leur chimie est abordée. Ensuite, on discute de l'avancée des travaux concernant la réduction de la libération de formaldéhyde puis de la modification des propriétés des tissus par l'application de ces agents. Le dernier paragraphe de cette partie concerne les composés à base de glyoxal et de glutaraldéhyde, qui sont présentés dans la littérature comme étant les premières alternatives à l'utilisation de formulations à base de formaldéhyde.

Pour la partie III et IV de ce chapitre le substrat des études est un tissu coton (substrat cellulosique). Cependant, il faut noter que chaque étude a utilisé un tissu coton différent. De même, le procédé d'application par défaut est le « pad-dry-cure ». Tout changement de procédé d'application sera explicité au moment de la présentation de l'étude.

1) Réactifs utilisant et libérant du formaldéhyde

Les formulations/composés présentés dans cette partie utilisent et libèrent tous, à plus ou moins grande concentration, du formaldéhyde. Ce produit est catégorisé comme CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique) ; il irrite les muqueuses, peut provoquer des maux de tête et/ou des difficultés à respirer. En contact avec la peau, il peut engendrer des crises d'eczéma et des réactions allergiques [80]–[82]. L'usage de ces produits est donc voué à disparaître. Nous présentons, dans un premier temps la chimie relative à ces réactifs puis nous discutons les propriétés des textiles modifiés par ces composés.

i. Chimie des réactifs à base de formaldéhyde

Eschaler a été le premier à développer une méthode utilisant le formaldéhyde comme agent réticulant afin d'améliorer les propriétés défroissables d'un tissu [79]. En 1976, Meyer et *al* proposent un mécanisme de réaction du formaldéhyde avec la cellulose sous catalyse acide en deux étapes (Figure 15) [83]:

- Formation de l'hémiacétal
- Réticulation par la formation de liaisons acétal par réactions avec deux fonctions hydroxyle de deux chaînes poly(anhydroglucose)

L'utilisation de la catalyse acide pour cette réaction n'est pas clairement justifiée dans la littérature. Elle permettrait la formation de l'hémiacétal. La catalyse acide est utilisée pour toutes les formulations réactives présentées dans cette partie. Le catalyseur le plus étudié dans ce sens est le

chlorure de magnésium (MgCl₂). Des études font part de l'usage de catalyseur multi-composant utilisant le MgCl₂ et d'autres espèces acides comme des acides carboxyliques ou des sels d'acide fluoroboriques.

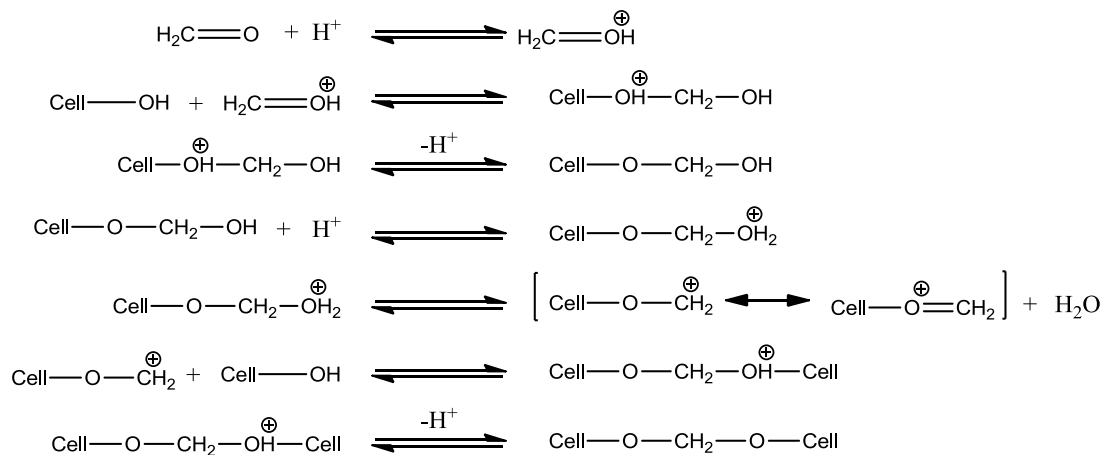


Figure 15 Mécanisme de réaction du formaldéhyde sur la cellulose en milieu acide[83]

Cette réaction peut entraîner la formation de ponts entre les chaînes de surface des cristallites de cellulose ou de la partie amorphe des microfibrilles et correspond à une réticulation. Ce processus est complexe et difficile à contrôler, c'est pourquoi cette solution n'a pas été exploitée industriellement [64].

Dès les années 1920, l'usage de formaldéhyde a été couplé avec d'autres réactifs pour obtenir des formulations réactives divisées en deux catégories : les aminoplastes et le non-aminoplastes. La quasi-totalité de ces formulations font intervenir la fonction N-méthylol [70], [84].

Les aminoplastes

Les premières d'entre elles furent commercialisées par la société « Tootal, Broadhurst and Lee Company » au début des années 1920. La première formulation expérimentée fut celle couplant le formaldéhyde avec le phénol [40]. Ce système n'a pas convaincu lors de son utilisation dans l'industrie textile. Cependant, il est encore très utilisé de nos jours dans d'autres domaines comme celui des composites [85]. Après la découverte faite par John en 1920[86], la formulation réactive urée/formaldéhyde a été développée industriellement par « Tootal Broadhurst and Lee Company » dès 1926 [87]. Cette formulation a connu un grand succès jusque dans les années 60 comme agent réactif pour les traitements textiles « easy-care » [76], [88]–[90]. Le mélange urée/formaldéhyde, en présence d'excès de formaldéhyde en milieu aqueux (acide ou basique), permet de former le N,N'-diméthylol urée (DMU), qui présente une fonctionnalité égale à deux (Figure 16) [70], [91]–[93].

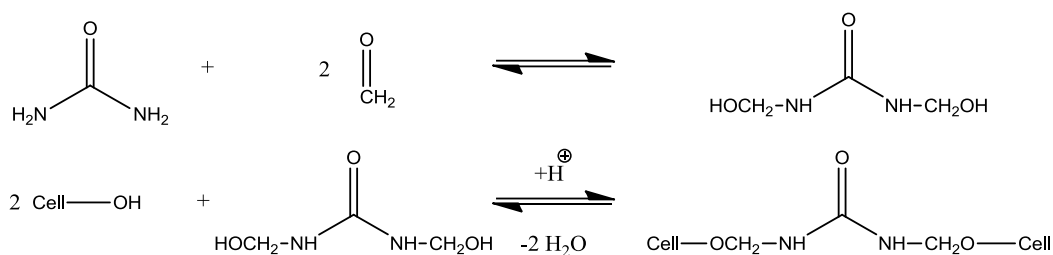


Figure 16 Schéma réactionnel de la formation de *N,N'*-diméthylol urée (DMU) et réaction avec la cellulose [71]

En parallèle de la DMU, des formulations aminoplaste de type mélamine/formaldéhyde ont aussi été expérimentées [65], [88], [94]. Ainsi, la réaction entre la mélamine et le formaldéhyde peut conduire à deux agents réticulants en fonction de la stoechiométrie initiale: le TMM (triméthylol mélamine), obtenu avec trois moles de formaldéhyde pour une mole de mélamine, ou le HMM (hexaméthylol mélamine), obtenu avec 6 moles de formol et 1 mole de mélamine (Figure 17). En comparaison avec le DMU, ces composés présentent l'avantage d'avoir une plus grande fonctionnalité initiale (trois pour le TMM et six pour le HMM).

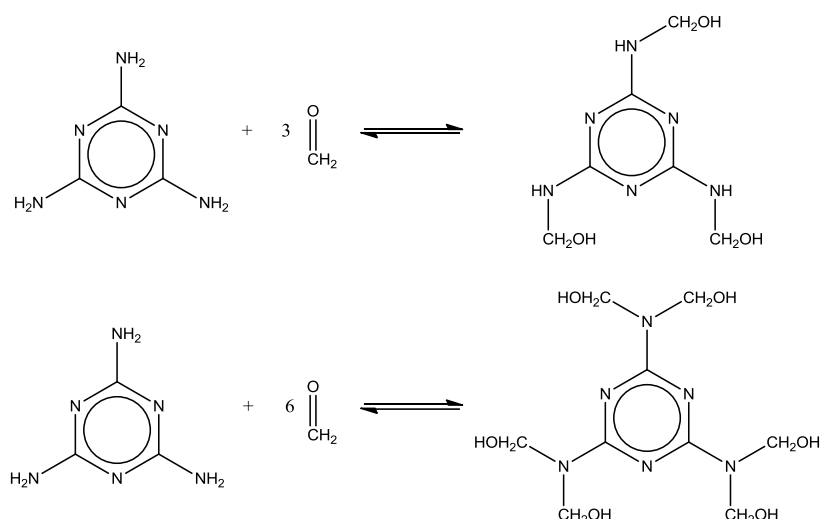


Figure 17 Schéma réactionnel de formation du TMM et HMM [4]

Ces trois composés (DMU, TMM et HMM) sont considérés comme des aminoplastes. Ce caractère est associé à la présence d'un hydrogène actif lié à l'azote de la fonction N-méthylol. Lors de leurs dépôts sur le tissu coton, ils peuvent soit réagir sur eux-mêmes et former un polymère, soit réagir avec les fonctions hydroxyle de la cellulose [40]. Dans le cas de ces composés, l'homopolymérisation est fortement favorisée face à la réaction avec la cellulose. L'homopolymérisation conduit à une durée de vie très courte des formulations réactives et à une perte de réactivité. Elle doit être utilisée dans les heures qui suivent sa préparation. Différentes études relatent des réactions possibles dans le cas de la formulation réactive à base d'urée/formol [88], [95].

La préparation du mélange formaldéhyde/urée ne résulte pas en la seule formation de DMU (composé bi-adduit) mais aussi en celle des composés mono et tri-adduit (Figure 18).

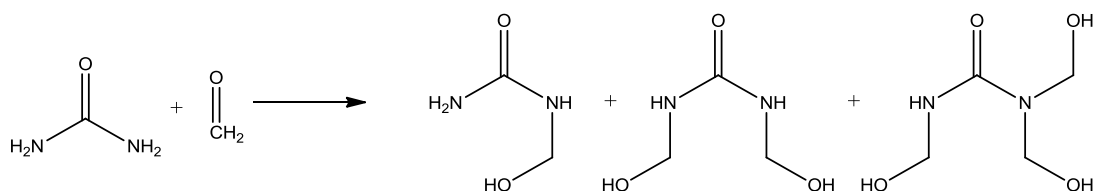


Figure 18 Formation des composés urée/formaldéhyde mono/bi/tri-adduit [94]

En milieu acide, la formation d'oligomères de faible masse molaire est décrite. La masse molaire de l'oligomère/polymère et la cinétique de réaction sont augmentées par une baisse du pH. L'oligomère formé résulte de différentes réactions présentées en Figure 19. La présence des composés identifiés dans la formulation urée/formaldéhyde tend à former des liaisons méthylène (Figure 19 a), c), d)) ou méthylène éther (Figure 19 b)). Un dégagement d'eau et/ou de formaldéhyde est noté dans certains cas. Les mêmes réactions peuvent être observées dans le cas de TMM et HMM.

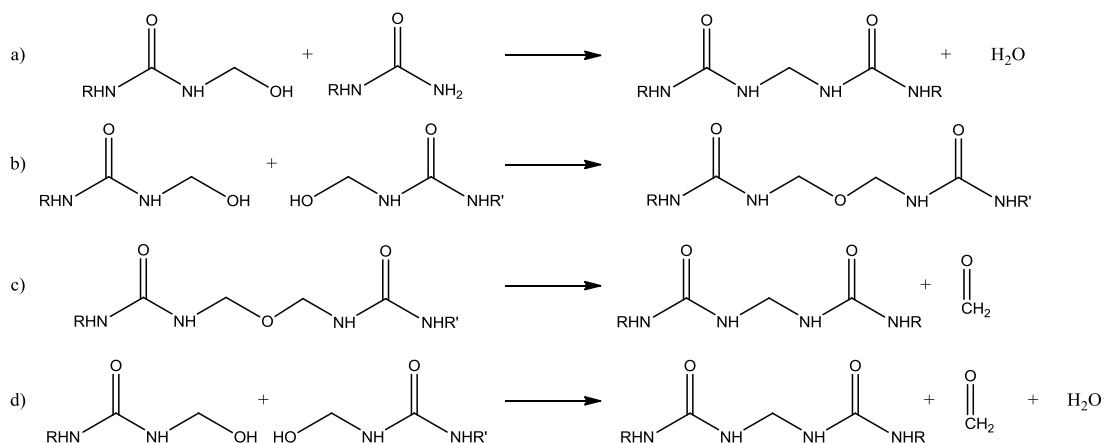


Figure 19 Réactions possibles dans la formulation urée/formaldéhyde en milieu acide à la suite de la formation des produits mono/bi/tri-adduits

Les composés non aminoplaste

Après la 2^{ème} guerre mondiale, la recherche de solutions se dirige vers de nouveaux réactifs non-aminoplaste favorisant la réaction entre la cellulose plutôt que l'oligomérisation.

Ces réactifs ont été mis au point par réaction entre différents composés, suivie d'une fonctionnalisation par le formaldéhyde. Le premier composé synthétisé est le diméthyloléthylène urée (DMEU)[70], [96]–[102]. Cette molécule est formée d'un cycle à 5, qui résulte de la réaction entre l'urée et l'éthylène diamine puis d'une fonctionnalisation par du formaldéhyde (Figure 20).

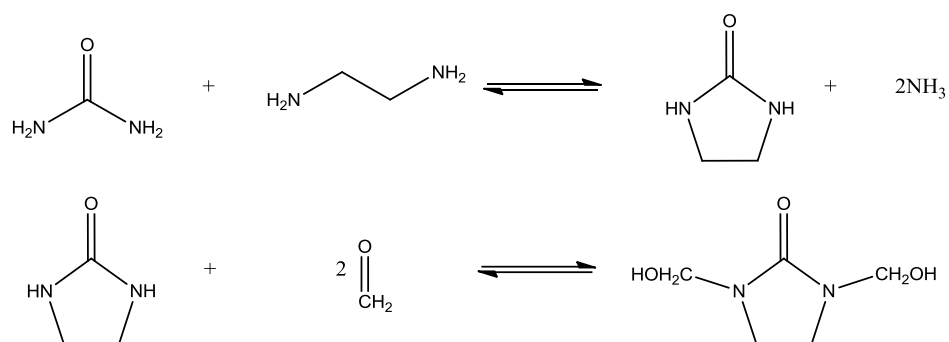


Figure 20 Schéma réactionnel de la formation de diméthyloléthylène urée (DMEU) [4]

L'absence d'hydrogène actif lié à l'azote de la fonction N-méthylol empêche la condensation du DMEU. La réaction favorisée est donc la réaction avec les fonctions hydroxyle de la cellulose qui conduit à la réticulation des chaînes de cellulose.

L'exploitation industrielle du DMEU a grandement diminué suite à la découverte du 1,3-diméthylol-4,5-dihydroxyéthylène urée (DMDHEU) au début des années 60. Le DMDHEU est, encore aujourd'hui, l'un des agents réticulants de la cellulose les plus employés dans l'industrie textile pour l'application de traitements « easy-care » [103]–[106]. Le DMDHEU est le produit de la condensation du glyoxal et de l'urée, suivie d'une méthylation par le formaldéhyde (Figure 21) [107].

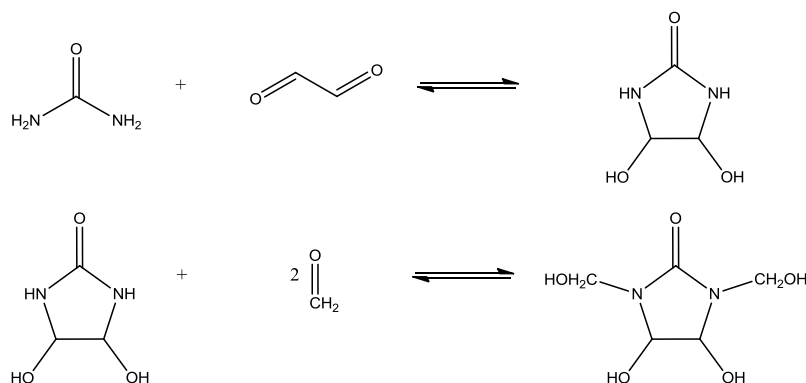


Figure 21 Schéma réactionnel de la formation de DMDHEU [4]

Le DMDHEU est présenté dans la littérature comme moins réactif que les formulations formaldéhyde/urée-mélatamine ou le DMEU, présentés précédemment, sans que l'origine de cette observation ne soit précisée [52]. L'usage d'un catalyseur est nécessaire pour permettre la réaction entre la cellulose et le DMDHEU. Les catalyseurs les plus couramment utilisés, sont les acides de Lewis et plus particulièrement les chlorures de magnésium et zinc ($MgCl_2$, $ZnCl_2$) et différents nitrates (1-4%_{massique}) [52], [70]. La faible réactivité du DMDHEU lui donne aussi l'avantage d'être stable lors de son stockage.

ii. La problématique de la libération du formaldéhyde

Toutes les formulations réactives présentées précédemment utilisent et libèrent du formaldéhyde. Le formaldéhyde libéré peut provenir des différents composés, présents après le traitement du tissu, à la suite de réactions chimiques [70], [108]. Ces différentes sources de libération de formaldéhyde sont présentées en Figure 22.

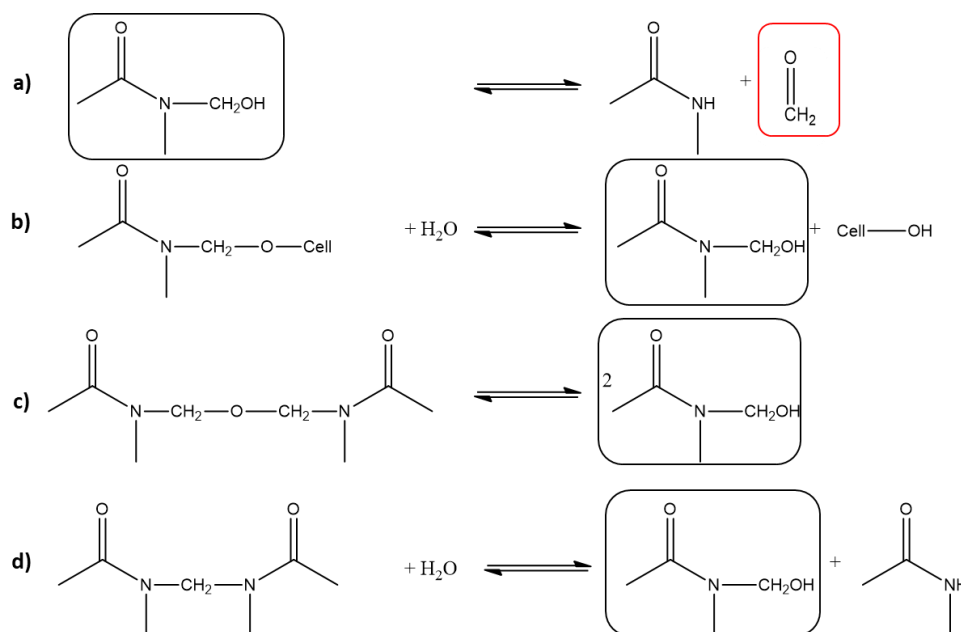


Figure 22 Différents équilibres de réactions de la fonction N-méthylol pouvant expliquer la libération de formaldéhyde [70]

Tout d'abord, la présence de formaldéhyde libre (n'ayant pas réagi avec le système réticulant ou avec la cellulose) est la plus grande cause de libération de formaldéhyde dans le milieu d'étude (exclusivement pour l'emploi des formulations réactives urée/méla mine-formol).

Ensuite, une fonction N-méthylol, n'ayant pas réagi lors du traitement, peut libérer du formaldéhyde par hydrolyse ou thermolyse (Figure 22 a).

Les autres réactions par lesquelles le formaldéhyde peut être libéré présentent comme intermédiaire la formation de la fonction N-méthylol (Figure 22 b, c, d). La fonction N-méthylol peut être formée soit par thermolyse ou hydrolyse d'une liaison acétal entre l'agent réticulant et la cellulose (figure 24 b)), soit par hydrolyse de l'homopolymère du composé réactif. La liaison hydrolysée résulte de la réaction entre deux fonctions N-méthylol (Figure 22 c) ou de la réaction entre une fonction N-méthylol et un site actif -NH (Figure 22 d). La fonction N-méthylol peut alors dégager du formaldéhyde comme présenté ci-dessus (Figure 22 a)

Le développement des agents réactifs tend à la diminution de cette libération de formaldéhyde. En effet, d'après les revues portant sur le sujet, elle est plus faible pour l'utilisation de DMDHEU que pour le DMEU. Les formulations urée-méla mine/formaldéhyde représentent les agents dont la libération

de formaldéhyde est la plus élevée (notamment par la présence de formaldéhyde non lié et de la possibilité d'homopolymérisation). Le souhait de réduire la libération de formaldéhyde par les agents réactifs a mené au développement de deux stratégies : l'utilisation de nouveaux systèmes réactifs et/ou l'utilisation d'additifs ayant un rôle « piègeur de formaldéhyde ».

Afin de réduire la libération de formaldéhyde, la première stratégie a débouché sur la modification des systèmes réactifs (présentés précédemment) par l'ajout d'alcool (principalement le méthanol, l'éthylène glycol ou le diéthylène glycol)[109]–[111]. La réaction entre l'agent réactif (DMU, TMM, HMM, DMEU ou DMDHEU) et l'alcool se fait en milieu basique et il se forme une liaison éther stable en milieu neutre et basique. Un exemple est présenté sur la Figure 23, dans le cas de la modification du DMDHEU par le méthanol. L'éthérisation des réactifs les rend moins réactifs et plus stables lors du stockage. D'après les auteurs, lors du traitement en milieu acide, la liaison éther est hydrolysée, l'agent réactif peut réagir avec la cellulose, l'alcool utilisé est ensuite libéré (Figure 23).

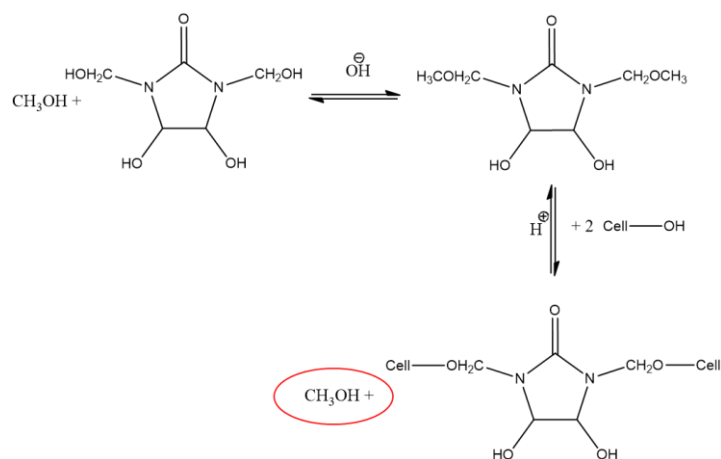


Figure 23 Modification du DMDHEU par le méthanol et réticulation de la cellulose

Cet alcool libéré peut agir comme un « scavenger » (piégeur) du formaldéhyde formé par réaction d'éthérisation, provoquant une chute de la quantité de formaldéhyde relargué. Le Tableau 2 présente les résultats obtenus lors de l'usage de DMDHEU et de DMDHEU modifié. La libération de formaldéhyde diminue de façon notable dans le cas de la modification de DMDHEU par le méthanol (de 750-1000 μg/g à <300 μg/g). Cette diminution est encore plus importante lors de l'utilisation d'éthylène glycol. Pour cet agent réactif modifié, la quantité de formaldéhyde libéré est inférieure à 50 μg/g. Ce composé est appelé « ultra low formaldehyde » (ULF). Ceci est attribué à la température d'ébullition du diéthylène glycol, ($T_{eb}=250^{\circ}C$), qui est très élevée et qui explique que cet alcool ne peut pas s'évaporer lors du traitement thermique [4], [40].

| Crosslinker | Formaldehyde release in ppm (AATCC 112-1983) | DP rating |
|--|--|-----------|
| Unmodified DMDHEU | 750–1000 | 4 |
| Partially methylated DMDHEU | 300–500 | 3.0 |
| Fully methylated (tetra-substitution) DMDHEU | < 300 | 3.0 |
| DMDHEU + diethylene glycol (ULF product) | < 50 | 3.25 |

Tableau 2 Impact de l'éthérification de composés réactifs sur la libération de formaldéhyde et les propriétés défroissables [71]

L'autre stratégie développée est d'insérer des espèces qui vont piéger le formaldéhyde. Ces composés réagissent avec le formaldéhyde libéré afin de le neutraliser. Il en existe deux types: les alcools (et nitro-alcools) et les composés azotés[108], [112], [113].

Les espèces neutralisantes de type alcool agissent comme les alcools utilisés pour la modification des agents réactifs à base de formaldéhyde (DMDHEU, DMEU, urée-mélanine/formol). Les alcools les plus utilisés sont le 2,3 propanediol, l'éthylène glycol et le sorbitol [4], [110], [114]. Ces alcools doivent avoir des températures d'ébullition élevées afin de ne pas être évaporés lors du traitement.

Différents composés azotés ont aussi été ajoutés afin de neutraliser le formaldéhyde libéré et ainsi obtenir des teneurs faibles en formaldéhyde. Ces composés réagissent avec le formaldéhyde pour former des liaisons N-méthylol. Dans ce sens, Voncina et al ont étudié l'utilisation d'urée, de N-éthylurée et le benzotriazole dans une formulation de DMDHEU[108]. Ils ont constaté une baisse de la teneur en formaldéhyde lors de l'emploi de ces trois composés. L'urée est présentée comme le meilleur composé « piégeur ». Pour une formulation à 6% en DMDHEU, la libération de formaldéhyde est réduite de 70 à 18ppm/g lors de l'ajout de l'urée.

Quelle que soit la stratégie utilisée, la présence de formaldéhyde est toujours détectée, ce qui empêche l'obtention de certains labels, comme le label OEKO-TEX, qui préconisent des produits sans formaldéhyde. C'est pourquoi les industriels se tournent depuis les années 1980 vers des solutions sans formaldéhyde.

iii. Comparaison de résultats issus de l'application des différents systèmes à base de formaldéhyde.

Il est important de comparer l'efficacité des systèmes présentés dans la sous partie précédente afin de comprendre leurs développements respectifs. Afin de comparer l'évolution des propriétés défroissables et mécaniques des tissus traités par ces formulations, nous nous sommes intéressés à deux études ; celle de Cooke et al et de Frick [88], [115].

Cooke en 1957, a comparé l'usage de formulations urée-formol, mélanine-formol et de DMEU en présence de trois catalyseurs différents : le MgCl₂, le sulfate d'ammonium et l'hydrochlorure de 2-amino-2methyl propanol-1. La concentration en catalyseur n'est pas précisée mais est identique pour

tous les réactifs. Les tissus de coton imprégnés des formulations réactives sont traités thermiquement à 180°C pendant 1min30. Les principaux résultats concernant l'usage de MgCl₂ comme catalyseur sont présentés dans le Tableau 3.

| Formulation | Angle rémanent (Chaîne + Trame) | Angle rémanent (C+T) 4 lavages | Perte de force à la rupture (%) |
|--|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 5% DMEU + MgCl ₂ | 280° | 227° | 53 |
| 5% Mélamine-Formol + MgCl ₂ | 242° | 239° | 40 |
| 5% Urée-Formol + MgCl ₂ | 219° | 212° | 36 |

Tableau 3 Principaux résultats présentés dans l'étude comparative de Cooke.

Cette étude comparative permet de conclure que les propriétés défroissables sont meilleures par la modification du DMEU (280°) que pour les formulations réactives mélamine-formaldéhyde et urée-formaldéhyde. Cependant, c'est pour ce type de traitement que la perte de propriétés mécaniques (Force à la rupture) est la plus importante (53%) et que la durabilité des propriétés défroissables est la plus faible face aux lavages ménagers.

Remarque : La force à la rupture représente la propriété mécanique la plus utilisée pour caractériser la variation de propriétés mécaniques dans les études concernant les traitements textiles « easy-care ». Elle est mesurée par essai de traction à la rupture. Elle peut être exprimée en N ou kgf (kilogramme force=9,8N). Certains auteurs, comme Cooke s'intéresse à la perte de force à la rupture par rapport au tissu initial.

Après 4 lavages, la somme des angles rémanents est diminuée de 53° pour le substrat modifié par le DMEU contre seulement 3° pour le substrat modifié par la formulation mélamine-formaldéhyde (présentant la meilleure stabilité des propriétés défroissables).

Frick, dans son étude de 1985, a proposé de comparer les propriétés obtenues pour différents traitements, notamment ceux à base de DMEU et de DMDHEU. Les formulations contiennent tous un pourcentage du composé étudié en présence de MgCl₂ (10%_{massique} de la quantité d'agent réactif + 0,6%). Les tissus imprégnés puis exprimés sont traités thermiquement en deux étapes (7min,70°C ; 3min,160°C). Le Tableau 4 détaille les principales données résultant de l'application de deux formulations à base de DMEU et DMDHEU, présentant des caractéristiques proches. L'apport correspond à la quantité de matière greffée sur le tissu. Le rendement représente le rapport entre la quantité de matière greffée sur le tissu et celle déposée sur le tissu avant le traitement thermique.

| | Apport (%) | Rendement (%) | Angle rémanent (C+T) | Force à la rupture (N) |
|---------------------------------------|------------|---------------|----------------------|------------------------|
| 6,7% DMDHEU + MgCl₂ | 4,85 | 76 | 267 | ≈116 |
| 6,2% DMEU + MgCl₂ | 4,73 | 80 | 270 | ≈116 |

Tableau 4 Principaux résultats de l'étude comparative de Frick.

Le rendement observé dans le cas de la formulation en DMDHEU étant plus faible que pour le DMEU, ce composé présente une réactivité plus faible confirmant, ainsi, les postulats de Petersen [70]. Les propriétés défroissables et mécaniques des tissus modifiés par le DMEU et le DMDHEU sont similaires pour un apport semblable. Il est à regretter qu'une étude de durabilité n'ait pas été faite pour ces travaux. Le principal avantage du DMDHEU est une réduction de libération du formaldéhyde en comparaison au DMEU.

Le Tableau 2 présenté précédemment, compare les propriétés défroissables des tissus modifiés par différents réactifs issus du DMDHEU. Il apparaît que la modification du DMDHEU par le méthanol ou l'éthylène glycol diminue les propriétés défroissables apportées au tissu modifié.

Nous pouvons donc conclure de ces deux études comparatives que le DMEU et le DMDHEU semblent être les composés pour lesquels l'amélioration des propriétés défroissables est la meilleure. Cependant, l'application de ces deux composés dégrade plus les propriétés mécaniques du tissu traité en comparaison de l'utilisation d'une formulation réactive urée/mélanine-formol. Une autre raison du développement du DMEU et du DMDHEU est la diminution de la libération de formaldéhyde lors de l'application du traitement et lors de l'usage de tissu traité. La libération de formaldéhyde est diminuée par la modification chimique des réactifs initiaux par différents composés, comme le méthanol ou l'éthylène glycol, qui induit aussi une diminution des propriétés défroissables des tissus traités.

2) Agents réactifs à base d'aldéhyde

Différentes alternatives à base de fonctions aldéhyde, utilisables pour le traitement « easy-care » sur coton, ont été développées afin d'éliminer toute trace de formaldéhyde. Il s'agit de formulations à base de glyoxal ou de glutaraldéhyde ou de composés issus de la réaction avec le glyoxal comme le 1,3-diméthyl-4,5-dihydroxyéthylénurée (DMeDHEU).

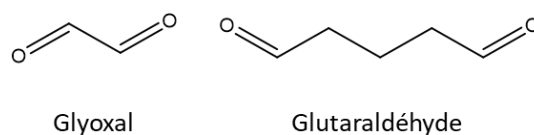


Figure 24 Structure chimique du glyoxal et du glutaraldéhyde

i. L'utilisation d'aldéhyde seul : le cas du glyoxal et du glutaraldéhyde.

Par la structure chimique de ces aldéhydes, le mécanisme de greffage sur la cellulose est le même que celui du formaldéhyde (cf Figure 15).

La première utilisation de glyoxal, comme agent réactif pour le traitement easy-care sur coton, a été expérimentée en présence de chlorure de magnésium mais n'a pas permis d'améliorer les propriétés défroissables du tissu traité [116]. Ce résultat a été attribué au faible apport en matière après traitement : 1,4% pour une formulation à 10% en glyoxal. Ceci a été alloué à la mauvaise réactivité entre le glyoxal et le substrat cellulosique. Welch a énoncé que les catalyseurs les plus adaptés pour l'utilisation de glyoxal sont des sels à base d'aluminium et de zirconium [117], [118]. Ainsi, Lee et *al* ont montré que le traitement d'un tissu coton par du glyoxal en présence de sulfate d'aluminium (3,8% en apport) procure de bonnes propriétés défroissables (une somme d'angle rémanent égale à 288° contre 196° pour le tissu non traité)[119]. Cependant, le traitement détériore fortement les propriétés mécaniques (perte de 76% de la force à la rupture) et provoque un jaunissement du tissu (indice blancheur égale à 34 contre 82 pour le tissu non traité).

L'ajout de dérivés diols (éthylène glycol, diéthylène glycol, 1,3 propanediol) ou d'acides carboxyliques (succinique, lactique, malique, glycolique, citrique et tartrique) comme co-réactifs a été particulièrement étudié afin de limiter ces inconvénients [118], [119]. Par exemple, il a été décrit que l'ajout d'un équivalent molaire d'éthylène glycol (par rapport au glyoxal) dans une formulation 5% glyoxal + sulfate d'aluminium permet d'améliorer l'indice blancheur (de 34 à 56), les propriétés mécaniques (augmentation de 3% de la force à la rupture) ainsi que l'angle rémanent (de 288 à 294°). Plus récemment, un polyuréthane (de structure chimique non défini) et du diéthylène glycol ont été utilisés comme additifs en présence de glyoxal et sulfate d'aluminium [120]. Ces ajouts permettent l'amélioration de l'angle rémanent (de 265° à 285° pour l'usage de polyuréthane et 310° pour le diéthylène glycol) mais n'ont pas d'impact sur le jaunissement et les propriétés mécaniques du substrat. Pour expliquer ces résultats, les auteurs ont proposé, dans le cas du diéthylène glycol, une double réaction du glyoxal par la cellulose d'une part et par le diéthylène glycol d'autre part.

De manière générale, le traitement par le glutaraldéhyde apporte de moins bonnes propriétés que le glyoxal dans des conditions expérimentales similaires [121]. Ainsi, la valeur de la somme des angles rémanents est supérieure pour le glyoxal en comparaison du glutaraldéhyde (respectivement 314 et 292°). Les auteurs n'ont pas interprété ce résultat. Pour nous, il semble que la différence de masse molaire (et donc de concentrations massiques en fonction réactive) peut en être à l'origine. Une perte de

78% de la force à la rupture est constatée pour le glyoxal contre 84% pour le glutaraldéhyde. Le jaunissement est aussi plus faible dans le cas du glyoxal (d'un indice blancheur de 22,1 pour le tissu non traité à 16,2 pour le cas du glyoxal et 3,1 pour le glutaraldéhyde).

Malgré les nombreuses études menées depuis 50 ans, le glyoxal ou le glutaraldéhyde ne semblent pas avoir eu un grand succès comme agent réticulant de la cellulose du fait de plusieurs inconvénients :

- de fortes pertes de propriétés mécaniques,
- des propriétés défroissables plus faible que pour l'usage de DMDHEU,
- le jaunissement des tissus, et
- leur toxicité. En effet, ces deux produits sont considérés au minimum comme CMR ce qui ne présente aucun avantage face à la libération et l'utilisation de formaldéhyde [122], [123].

ii. Utilisation du 1,3-diméthyl-4,5-dihydroxyéthylénurée (DMeDHEU)

Des produits issus de la réaction entre des amide/urée et le glyoxal ont aussi été étudiés comme alternatives sans formaldéhyde aux produits à base de fonctions N-Méthylol [124], [125]. À ce titre, le 1,3-diméthyl-4,5-dihydroxyéthylénurée (DMeDHEU) (3) a été le plus décrit. Ce dérivé résulte de la réaction entre le N,N'-diméthylurée (1) et le glyoxal (2) (Figure 25) [126]. Ce produit est aussi appelé dans la littérature le 1,3-diméthyl-4,5-dihydroxyéthylénurée (DHDMI). De la même façon que les dérivés N-méthylol, ce produit peut être étherifié pour augmenter sa stabilité lors du stockage [127].

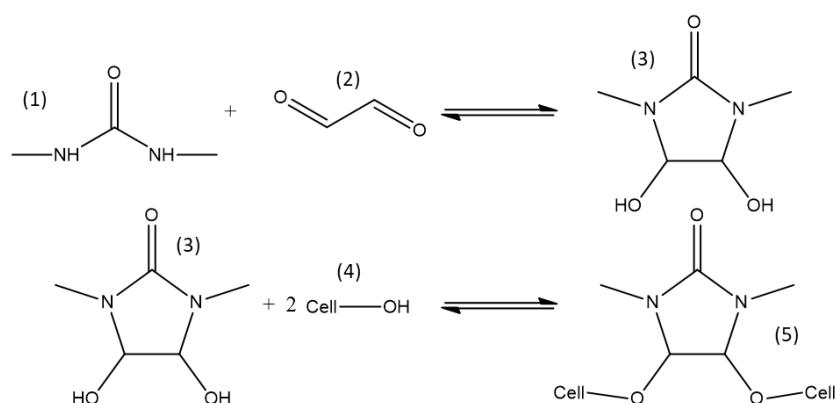


Figure 25 Schéma réactionnel de la formation du DMeDHEU, et de sa réaction avec la cellulose [4]

Le DMeDHEU (3) peut réagir avec la cellulose (4) en formant des liaisons éther (5) (Figure 25) [128]. Le DMeDHEU est toutefois beaucoup moins réactif que les réactifs N-méthylol, et la réaction d'étherification nécessite l'ajout d'un catalyseur. Dans une revue, Bajaj a comparé les angles rémanents obtenus après l'application d'un traitement à base de DMeDHEU, en présence de chlorure de magnésium, de nitrate de zinc et de tétrafluoroborate de zinc [129]. Les meilleures propriétés défroissables sont procurées avec le $Zn(BF_4)_2$ (254-271°) devant le nitrate de zinc (249-265°) et le $MgCl_2$ (227-247°) sans que ces résultats ne soient interprétés. L'emploi du tétrafluoroborate de zinc a accentué

la dégradation des propriétés mécaniques, avec une perte d'environ 35% de la force à la rupture contre 20% pour les autres catalyseurs.

Yang et *al*, dans une étude réalisée en 2000, ont affirmé que le DMedHEU est moins efficace que le DMDHEU [130]. Ainsi, les auteurs ont comparé l'application de formulations DMDHEU + MgCl₂ et DMedHEU + MgCl₂ suivi d'un traitement thermique de 1min30, respectivement, à 140°C et à 160°C. Pour un apport identique (4%) la somme des angles rémanents obtenue est égale à 270° pour le DMDHEU contre 230° pour le DMedHEU. Ce résultat est attribué à la différence de fonctions réactives (4 pour le DMDHEU et 2 pour le DMedHEU) entre les deux composés.

Une possible régénération du glyoxal, composé toxique, utilisé afin de synthétiser le DMedHEU (réactions réversibles), n'est pas à exclure (elle n'est pas abordée dans la littérature). Ce problème de toxicité n'est pas un avantage en comparaison des agents réactifs à base de formaldéhyde.

Le fait que le DMedHEU n'ait pas été développé dans l'industrie est dû à de faibles propriétés défroissables apportées au substrat (comparé aux composés N-Méthylol), ainsi qu'à des problèmes de coût et de jaunissement (discuté dans la littérature sans être quantifié) [71].

Les différents systèmes réactifs présentés dans cette partie sont de moins en moins utilisés industriellement. D'une part, les réactifs à base de formaldéhyde posent le problème lié à la libération de formaldéhyde et à la toxicité qui en suit. D'autre part, les systèmes à base de glyoxal semblent moins réactifs et apportent en conséquence de moins bonnes propriétés défroissables au tissu. Enfin, les propriétés mécaniques du tissu sont détériorées et l'utilisation de glyoxal ne permet pas de résoudre les problèmes de toxicité de façon satisfaisante.

IV. Innovations pour le traitement « easy-care »

Ce paragraphe s'intéresse aux agents réactifs ne contenant aucun aldéhyde (formaldéhyde, glyoxal etc.) ainsi qu'à la récente avancée concernant les traitements multifonctionnels sur des tissus coton (100%)

La solution principalement étudiée comme formulation réactive pour le traitement easy-care sans utilisation ni libération d'aldéhyde est basée sur l'emploi de poly(acide carboxylique). Nous nous intéressons à ce système dans une première partie. L'utilisation de la chimie sol-gel et celle des dérivés époxyde dans les traitements « easy-care » a aussi fait l'objet de travaux conséquents et sont donc décrits en deuxième et troisième partie.

Notre attention est portée ensuite à de nouveaux systèmes pouvant procurer des propriétés défroissables à un substrat cellulosique, par exemple les traitements développant des interactions ioniques au sein du tissu. La dernière partie est, quant à elle, consacrée aux traitements multifonctionnels qui représentent l'un des axes novateurs, et en plein essor, de recherche dans les traitements textiles.

1) Utilisation des poly(acide carboxylique) (PAC)

La recherche concernant l'emploi de poly(acide carboxylique) en tant que réactifs sans formaldéhyde a débuté dès 1967 par les travaux de Rowland et *al* et s'est poursuivie par ceux de Welch à la fin des années 80 [131]–[133]. Cette stratégie a d'ailleurs été explorée dans le cadre de ce projet de thèse, par nos collaborateurs de l'IFTH.

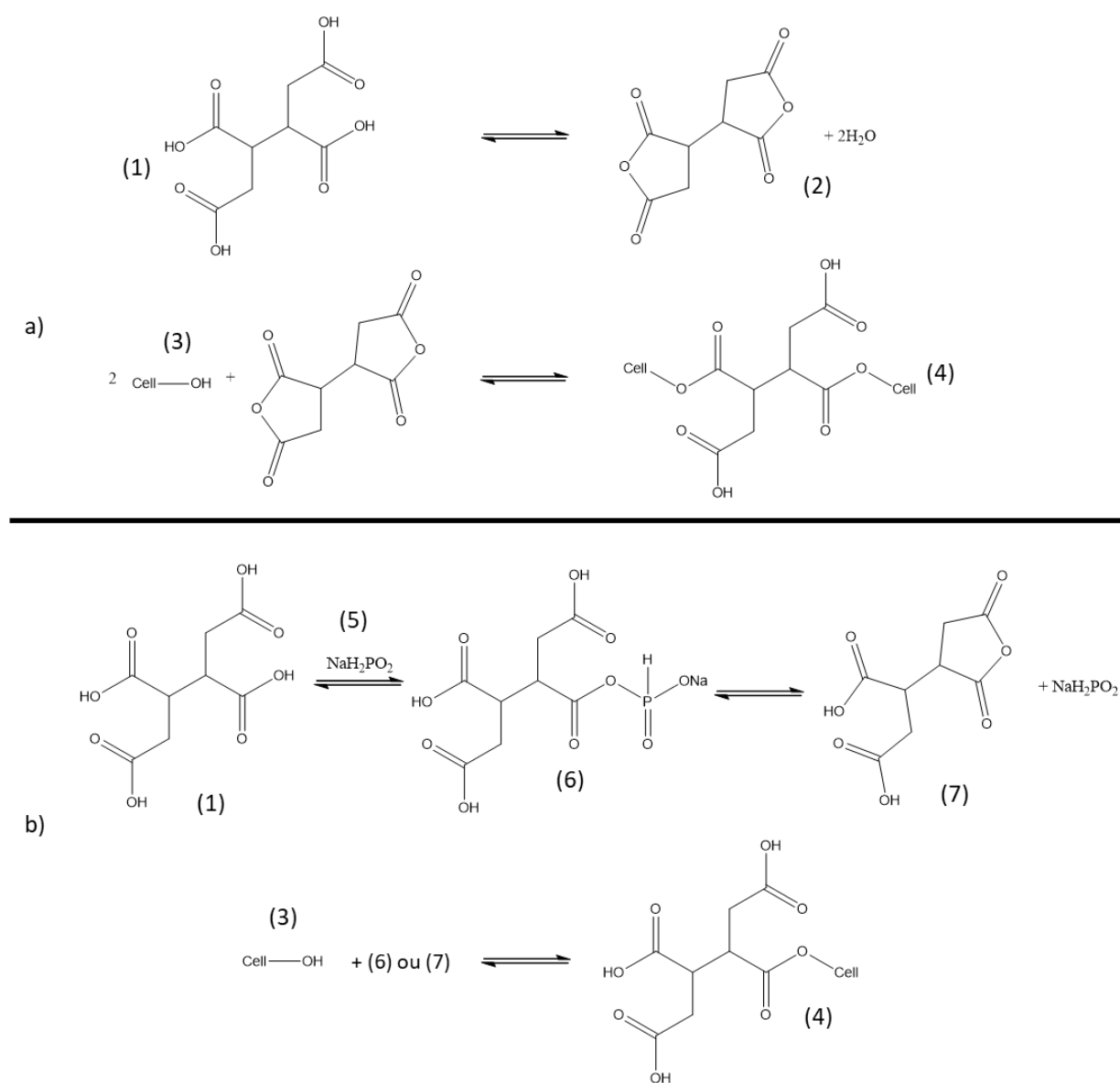
Dans cette partie, le mécanisme réactionnel entre un poly(acide carboxylique) et la cellulose est d'abord décrit puis nous nous intéressons aux propriétés obtenues après l'application de ces composés sur tissu coton, en particulier dans le cas de l'acide citrique et de celui de l'acide 1,2,3,4-butane-tétracarboxylique (BTCA).

i. Réaction entre la cellulose et un poly(acide carboxylique) (PAC)

Les PAC peuvent réagir sans catalyseur avec les fonctions hydroxyle de la cellulose pour former des liaisons ester à haute température, comme relaté par Yang à la suite d'un suivi de l'absorbance de la liaison ester par spectroscopie IRTF (à des longueurs d'onde de 1576 et 1725 cm^{-1}) [134]–[136]. L'intensité de l'absorbance à ces longueurs d'onde est proportionnelle au nombre de fonctions ester sur le tissu et donc au rendement de la réaction d'estérification. La température nécessaire afin que la réaction d'estérification soit possible sans catalyseur dépend de la structure du PAC utilisé et donc de sa réactivité. Un début d'estérification est observé pour un traitement à base de BTCA (6%_m) à 160°C pendant 2 min [137]. Une autre étude a montré que l'estérification d'un tissu coton par l'acide *cis*-1,3,5-

Cyclohexanetricarboxylique (CHIA) est possible après 2min de traitement thermique à des températures supérieures à 190°C [138].

Pour ces réactions sans catalyseur, il semble, d'après Yang, que la réaction entre les poly(acide carboxylique) et les différentes chaînes de cellulose se fasse en deux étapes (Figure 26 a). La première étape consiste en la formation d'un cycle anhydride intermédiaire (2), créé par la réaction entre deux fonctions acide carboxylique adjacentes avec l'élimination d'eau [134], [139]–[141]. L'anhydride formé, plus réactif, peut alors réagir plus facilement avec les fonctions hydroxyle de la cellulose (3). Pour permettre la réticulation de deux chaînes de cellulose (4), il est donc nécessaire de former deux cycles anhydride (simultanément ou successivement) ce qui implique une fonctionnalité minimale de trois pour les poly(acide carboxylique). De plus, les fonctions doivent être adjacentes [142].



Un catalyseur, en général l'hypophosphite de sodium / NaH_2PO_2 (HPS) (5), est ajouté lors de l'utilisation de PAC [132], [143]–[146]. On observe alors un mécanisme différent (Figure 26 b), dû à une accélération de la formation de l'anhydride ainsi qu'une diminution de la température nécessaire pour former ce dernier [138], [140], [147]. Par ce mécanisme, le HPS réagit avec une fonction acide carboxylique (6) permettant soit une réaction directe avec les fonctions hydroxyle soit la formation rapide d'un cycle anhydride (7), pouvant réagir ensuite avec la cellulose (3). Dans le cas d'un traitement à base de CHIA (acide *cis*-1,3,5-cyclohexanetricarboxylique), la réaction d'estérification est observée à partir de 170°C avec l'ajout de 4%_{massique} de HPS dans la formulation (contre 190°C sans le HPS). Pour le BTCA, le même ajout permet une réaction d'estérification dès 140°C.

D'autres catalyseurs ont été testés. C'est le cas, notamment, des sels d'acide phosphorique obtenus par l'ajout de sodium (NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4) [148]–[150]. L'utilisation d'imidazole, et de certains de ses dérivés, a aussi été explorée pour catalyser cette réaction [151]. L'utilisation de ces catalyseurs ne permet pas d'atteindre les mêmes propriétés défroissables que celles obtenues dans le cas du HPS et reste donc limitée.

Il est présenté dans le paragraphe suivant les différents PAC expérimentés pour l'application de traitements « easy-care ». Les avantages et inconvénients de chacun sont discutés.

ii. Présentation des différents poly(acide carboxylique) testés

L'acide 1,2,3,4-butane-tétracarboxylique (BTCA) est le poly(acide carboxylique) le plus étudié en détail dans la littérature (Figure 27).

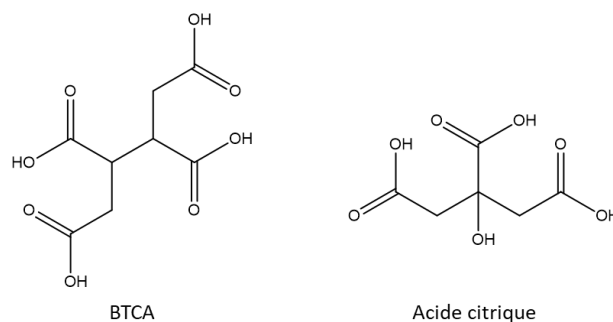


Figure 27 Structure chimique du BTCA et de l'acide citrique

L'utilisation de BTCA a été comparée à celle du DMDHEU (le traitement à base de formaldéhyde de référence) [130]. Ces deux types de traitements se distinguent par la détérioration des propriétés mécaniques des tissus traités. À savoir qu'une perte de 25% de la force à la rupture est constatée pour un échantillon ayant une somme des angles rémanents égale à 240° après traitement avec le BTCA contre 18% pour un échantillon traité par le DMDHEU présentant une valeur d'angle similaire. La différence de températures lors du traitement thermique peut être à l'origine de cette observation (140°C pour le DMDHEU contre 180°C pour le BTCA).

L'influence des conditions expérimentales sur les propriétés mécaniques et les propriétés d'usage des échantillons traités par le BTCA avec ou sans HPS a été étudié [130], [152], [153]. Les propriétés défroissables apportées au tissu par l'application d'une formulation de BTCA + HPS (6%/1%) sont dépendantes de la température. La somme des angles rémanents varie de 270° à 300° pour un traitement thermique de 2min, respectivement, à 150°C et à 190°C. Une augmentation du nombre de liaison ester et donc de l'efficacité de greffage est à l'origine de ce résultat. L'amélioration des propriétés défroissables est accompagnée par une diminution notable des propriétés mécaniques. Notamment, dans le cas de l'échantillon traité pendant 2 min à 190°C, la force à la rupture est diminuée de plus de 60%. Selon les auteurs, cette perte de propriétés mécaniques peut être attribuée à deux phénomènes :

- La dégradation de la cellulose par le catalyseur et le traitement thermique
- La réticulation des microfibrilles par le BTCA.

Dans ces études, les auteurs ont relaté que la perte des propriétés mécaniques est plus importante en présence de HPS et qu'elle dépend du pH de la formulation utilisée. Pour deux formulations uniquement différenciées par leur pH, respectivement un pH de 2,19 et un pH de 4,5, les propriétés mécaniques sont plus dégradées avec le pH le plus acide (perte de 29%), comparativement au moins acide (perte de 12%). L'ajout de HPS (4%) dans une formulation de BTCA (6%) est associé à une perte plus prononcée des propriétés mécaniques. Une différence de 20% des propriétés mécaniques est observée entre l'échantillon traité en présence de HPS et celui traité seulement par le BTCA, pour un traitement thermique fixé à 150°C pendant 2min. Cependant, les auteurs ont constaté que l'écart entre les propriétés mécaniques des tissus traités avec ou sans HPS se réduit en augmentant la température de traitement. De plus, nous avons vu que l'ajout de HPS permet l'obtention de meilleures propriétés défroissables (pour un traitement thermique à 170°C, la somme des angles rémanents est améliorée de 80°).

L'acide citrique reste peu étudié de façon approfondie bien qu'il soit présenté dans la littérature comme le deuxième PAC le plus employé après le BTCA dans le domaine des tissus défroissables. Welch, dans une revue de 1992, a comparé les résultats obtenus après l'usage de ces deux acides en présence de HPS [154]. La formulation à base d'acide citrique améliore moins efficacement les propriétés défroissables (268° contre 285° pour le BTCA) mais affecte moins les propriétés mécaniques (40% de perte contre 45%). L'inconvénient principal de l'utilisation d'acide citrique est le constat d'un jaunissement du tissu traité [155], [156]. Pour une formulation à 8% en acide citrique et 4% en HPS, l'indice blancheur du tissu chute d'une valeur de 80% à 55% après 2min de traitement à 180°C. Le BTCA est moins impactant pour la coloration avec un indice blancheur égale à 65%. Le jaunissement est accentué par l'augmentation de la température ou le temps de réaction. Lu et al ont montré que le jaunissement est dû à la déshydratation de l'acide citrique qui conduit à la formation de molécules insaturées d'acides cis/trans aconitique [156].

Ibrahim et *al* ont étudié l'influence de l'ajout d'additifs lors de l'utilisation de l'acide citrique [157] et ont montré que l'ajout de dérivés amine (hydrochlorure de triéthanolamine, TEA-HCl) et alcool (Poly(éthylène glycol) 600 g/mol) améliore l'indice de blancheur. Ces dérivés réagissent avec certaines fonctions acide carboxylique de l'acide citrique, limitant ainsi sa déshydratation. L'ajout de TEA-HCl (15g/L) dans une formulation acide citrique + HPS (80g/L pour les deux composés) conduit à une augmentation de l'indice blancheur de 7% (de 58% à 65%) après un traitement thermique de 90s à 180°C. L'ajout de PEG-600 (30g/L) à cette formulation (acide citrique + HPS + TEA-HCl) améliore encore plus l'indice blancheur qui atteint une valeur de 72%. Les propriétés mécaniques du tissu sont aussi moins altérées avec une perte de 28% de la force à la rupture contre 35% sans le PEG-600. Dans cette étude, on remarque que les propriétés défroissables sont en revanche légèrement diminuées (245° contre 260° sans PEG-600).

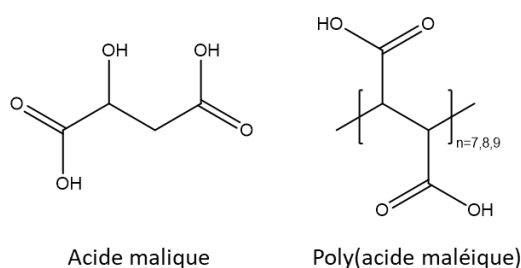


Figure 28 Structure chimique de l'acide malique et du poly(acide maléique) (PMA)

D'autres PAC ont été testés ; c'est le cas notamment d'oligomères à base d'acide maléique improprement appelés PMA (Figure 28) [158], [159]. Ces produits sont, commercialisés par Polysciences INC et présentent des masses molaires moyennes en nombre comprises entre 800 et 1200g/mol. Les propriétés défroissables obtenues sont améliorées par l'utilisation simultanée d'acide citrique avec l'oligomère d'acide maléique. Lors de l'utilisation d'un rapport molaire (1 :1) entre l'acide citrique et le PMA, dans les mêmes conditions de traitement (3,2% HPS, 190°C, 2min), les propriétés défroissables sont améliorées de 37° (de 232° à 269°), en comparaison à l'utilisation du PMA seul. Ceci est attribué, par les auteurs, à la formation d'un réseau de réticulation plus dense dans le cas du mélange PMA/CA. Une optimisation de cette formulation (acide citrique + PMA) a été menée. Lorsqu'une formulation 8% acide citrique/PMA (1,5 :1) en présence de 3,2% de HPS est appliquée à un tissu (T=185°C/t=3min), des propriétés défroissables similaires à celles issues du traitement avec le BTCA ou le DMDHEU (290°) sont obtenues. Cependant, l'indice de blancheur est plus faible pour cette formulation (48% contre 71% pour le BTCA, 73% pour le DMDHEU et 80% pour le tissu non traité).

Malgré la présence de deux fonctions acide carboxylique, Peng a décrit que l'acide maléique peut aussi agir comme agent réticulant de la cellulose en présence de HPS [160]. Ainsi, à la suite d'un traitement thermique à 180°C pendant 2 min d'un tissu imprégné d'une formulation 8% en acide maléique et 4% en HPS, la somme des angles rémanents est de 260°. D'après les auteurs, la réticulation s'explique par le greffage de l'acide maléique (2) sur la cellulose (1) (Figure 29). Le HPS (4) réagit

avec, successivement, deux doubles liaisons issues du précédent greffage de l'acide maléique (3) réticulant ainsi deux chaînes de cellulose (6). Comme pour les composés précédents, l'amélioration des propriétés défroissables se fait au détriment des propriétés mécaniques du tissu (40% de perte de la force à la rupture dans le cas des concentrations présentées plus haut).

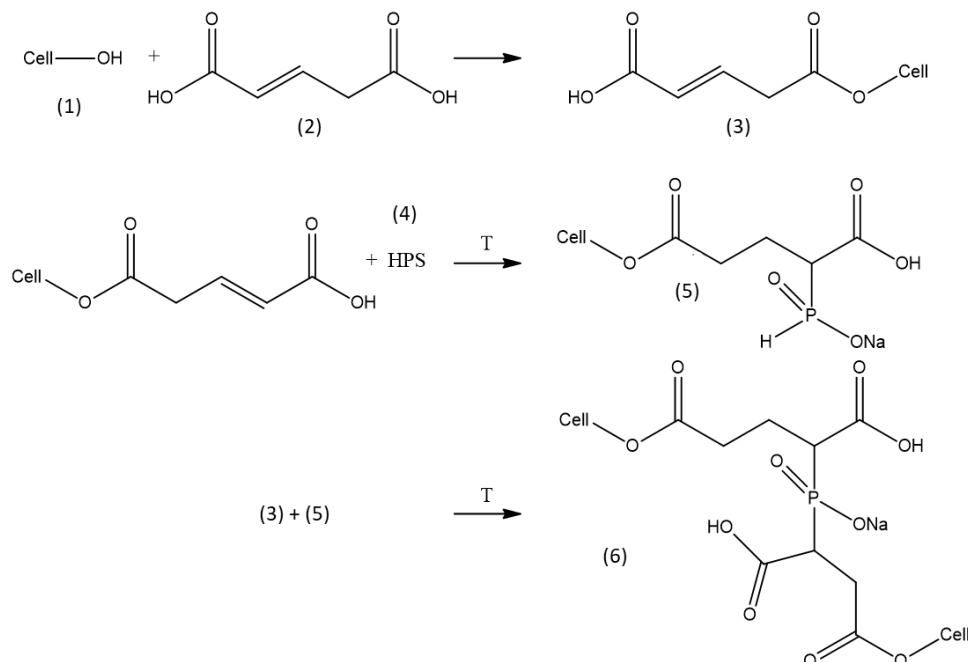


Figure 29 Proposition de mécanisme de la réticulation de la cellulose par l'acide maléique en présence de HPS par Yang [160]

Kim et *al.*, en 2000, ont montré que l'acide maléique (Figure 30 (1)) en présence d'hypophosphite de sodium, procure des propriétés défroissables au tissu traité alors qu'il ne possède, lui aussi, que deux fonctions acide carboxylique [161]. La somme des angles rémanents obtenue lors de l'application d'une formulation 16% acide maléique + 2,5% HPS suivi d'un traitement thermique (180°C, 3min) est de 294° mais s'accompagne d'une perte de 42% de la force à la rupture. Les auteurs ont proposé, par analyse IRTF, RMN et GPC liquide, la formation de trimères α et β ester de l'acide maléique (2) dans des proportions (1 :3) pour expliquer ces résultats (Figure 30). Ces espèces pourraient se former par l'intermédiaire du HPS dans des conditions de hautes températures (180°C) pendant un temps limité (3min) et ensuite réagir (4), par formation d'anhydride intermédiaire, avec la cellulose du tissu coton (3), comme dans le cas des autres PAC.

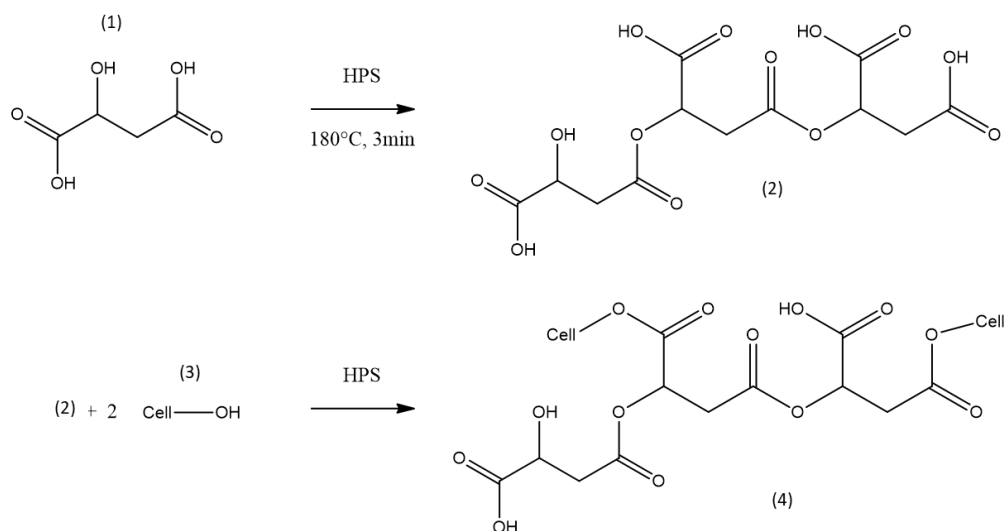


Figure 30 Proposition de mécanisme réactionnel de la réticulation de cellulose par l'acide malique en présence de HPS par Kim [161]

Le traitement des textiles coton par les poly(acides carboxyliques), présentés dans cette partie (notamment l'acide citrique et le BTCA), ont considéré comme une alternative prometteuse pour substituer les produits à base de formaldéhyde. Cependant, certains inconvénients freinent leurs utilisations :

- l'utilisation importante de catalyseur (mais moins toxique),
- l'apparition d'un jaunissement après traitement thermique, et
- la détérioration des propriétés mécaniques (plus forte que dans le cas du DMDHEU).

Dans certaines études, plus de 4%_{massique} de HPS sont utilisés et parfois la quantité de HPS est supérieure à celle des PAC.

iii. L'utilisation de poly(amine acide carboxylique)

Les poly(amine-acide carboxylique) (PAAC) ont été récemment utilisés par Dehabadi comme agent réticulant dans l'objectif d'apporter des propriétés « easy-care » à un tissu coton [162], [163]. Les PAACs sont obtenus par carboxylation de poly(vinyl-amine) (PVA) ou de poly(éthylène imine) (1) en présence d'acide bromoacétique (2) ou d'acide 3-bromopropionique en solution aqueuse à un pH 11 et à température ambiante, pendant 24 heures (Figure 31 a).

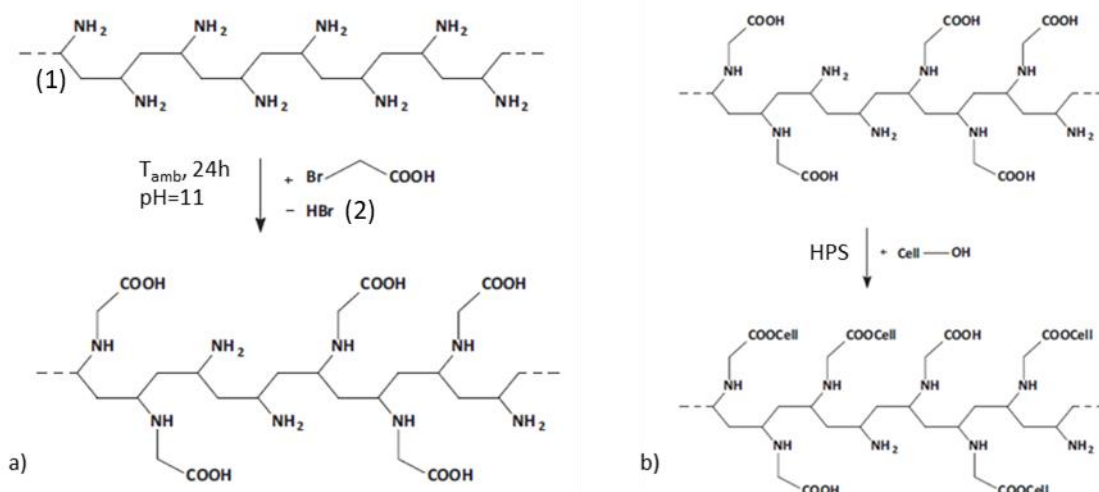


Figure 31 Schéma réactionnel de la synthèse de poly(amino acide carboxylique) dans le cas d'un poly(éthylène imine) (a) et de la réticulation de chaînes de cellulose par un PAAC en présence de HPS (b) [163]

Le PAAC formé peut estérifier les fonctions hydroxyle présentes sur les chaînes de cellulose (Figure 31 b). Comme pour les PACs, cette réaction doit être catalysée par le HPS et peut être suivie par spectroscopie infrarouge. Dehabadi et *al* ont montré que les propriétés défroissables, la durabilité du traitement et l'indice de blancheur augmentent avec le degré de substitution (DS) du PEI (c'est-à-dire le pourcentage de fonctions amine substituées par des fonctions acide carboxylique). En revanche, la perte de propriétés mécaniques est plus importante lorsque le DS augmente (Tableau 5) [163].

| DS | Angle rémanent (C+T) | Angle rémanent après 5 lavages (C+T) | Perte de force à la rupture (%) | Indice blancheur (%) |
|--------------------------|-------------------------|--|------------------------------------|-------------------------|
| 0% (Tissu non traité) | 101° | # | 0 | 78 |
| 22% | 114° | 102° | 3 | 43 |
| 94% | 161° | 152° | 27 | 61 |

Tableau 5 Variation des propriétés défroissables, mécaniques et de l'indice blancheur en fonction du DS du PAAC

La comparaison des PAACs par rapport aux PACs montre que les PAACs ont un plus faible impact sur l'indice de blancheur et sur la dégradation des propriétés mécaniques par rapport au BTCA ou à l'acide citrique (perte de 20% pour le PAAC contre jusqu'à 60% pour le BTCA). Cependant, les propriétés défroissables apportées au tissu traité sont beaucoup plus faibles (amélioration de 60° pour le PAAC contre possiblement 120° avec le BTCA). Par ailleurs, il a été décrit que la présence de fonctions amine sur le squelette apporte des propriétés ignifugeantes au tissu traité (cf chap I. IV. 5)) [162]. Les PAACs peuvent donc être considérés comme des agents réactifs multi-fonctionnels.

2) Utilisation du procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est utilisé pour diverses applications depuis 1960 et présente un intérêt croissant dans le domaine du post-traitement des textiles, notamment pour apporter de nouvelles fonctionnalités (ignifugation et hydro/lipophobie, ...). Son utilisation a pour avantage d'être adaptée aux procédés déjà existants, tels que le « pad-dry-cure » (procédé le plus employé industriellement et présenté au début de ce chapitre). Il ne nécessite donc aucun investissement d'infrastructure.

Après une courte introduction sur la chimie du procédé sol-gel, l'intérêt de l'ajout de précurseurs sol-gel dans des formulations réticulantes à base de composé N-Méthylol ou de PAC est discuté. Enfin nous décrivons une récente étude où un précurseur sol-gel (sans ajout d'autres réactifs) est utilisé pour conférer des propriétés « easy care » à un tissu.

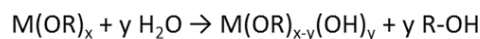
i. La chimie du procédé sol gel

Le procédé sol-gel est un procédé permettant la préparation de « polymères » inorganiques [164], [165]. Le principal avantage de ce procédé réside dans l'utilisation de conditions douces, c'est-à-dire de températures comprises entre l'ambiante et 150°C.

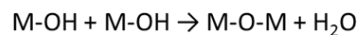
La chimie sol-gel est basée sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation. Les réactifs, appelés précurseurs, les plus utilisés sont des alcoolates de métaux de formule générale $M(OR)_x$ avec $M=Al, Si, Ti, Zr$ et $R= -CH_2-CH_3, -CH_3$, etc (figure 35) [165], [166].

L'hydrolyse des précurseurs peut se faire en milieu acide ou basique et conduit à la formation d'espèces $M(OH)_x$, qui réagissent directement sur elles-mêmes par condensation (oxolation ou alcoxolation) (Figure 32) [165]. La réaction d'hydrolyse nécessite la présence d'eau en quantité stœchiométrique et libère de l'alcool, ce qui représente un désavantage en termes de COV et de toxicité dans le cas du méthanol.

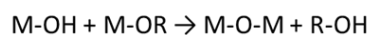
Hydrolyse:



Oxolation:



Alcoxolation:



Condensation

Figure 32 Schéma réactionnel de l'hydrolyse d'un précurseur et de sa condensation [165]

La première étape du procédé est l'obtention du sol (dispersion stable de particules colloïdales) par solubilisation des précurseurs en milieu organique ou aqueux. Un début d'hydrolyse/condensation des précurseurs est éventuellement constaté. Dans la deuxième étape, un gel est obtenu par hydrolyse/condensation des précurseurs, conséquence de la création d'un réseau polymère continu

contenant des inclusions de solvant. Par séchage, par évaporation (xérogel) ou sous pression (Aerogel), il est possible de former différents types d'objets : particules, fibres, films... [165].

Concernant le traitement du coton par le procédé sol gel, il est admis que, lors de la condensation, la réaction entre la cellulose et la chaîne de « polymère » inorganique en croissance est possible à travers des réactions entre les M-OH et les fonctions hydroxyle de la cellulose.

ii. Utilisation du procédé sol-gel dans le cas de l'application d'un traitement easy-care

Le procédé sol-gel peut être utilisé pour l'application de traitement « easy-care » sur coton, avec des précurseurs M(OR)_x seuls ou bien en mélange avec d'autres réactifs (il s'agit de traitements sol-gel hybrides organiques/inorganiques).

Les premiers essais, publiés en 2004 par Schramm et al, ont porté sur l'impact d'un traitement à base de tétraéthoxysilane (TEOS) et de glycidyl de propyloxytriméthoxysilane (GPTMS) associé à celui appliqué par une formulation BTCA/HPS sur un tissu coton [167]. D'une part, sans traitement à base de BTCA/HPS, aucune propriété défroissable n'a été observée sur le tissu traité par la solution sol-gel. D'autre part, cette étude a montré qu'un pré-traitement du tissu par une solution sol-gel TEOS/GPTMS (plusieurs rapports molaires ont été utilisés 30/30 (mmol), 30/50 et 0/60) avant le traitement par le BTCA et le HPS (6%/6%) permet l'apport d'une résistance à l'abrasion du tissu final (le tissu ne se délite pas lors de l'analyse). Dans ces cas, les propriétés défroissables sont réduites (comparé à un traitement BTCA/HPS seul, une baisse d'environ 10 à 20° est constatée) ainsi que l'indice blancheur (de 5 à 10%). Ces traitements sont effectués en deux étapes après imprégnation et exprimage (2min à 100°C puis 90sec à 180°C). Les mécanismes d'interaction entre les deux traitements ne sont pas décrits par les auteurs.

Une autre approche a consisté à mélanger les précurseurs sol-gel avec d'autres systèmes réactifs. Huang a montré que l'ajout d'un sol de TEOS et de *n*-butoxyde de titane (TTB) dans une formulation DMDHEU + MgCl₂ (10%_{mass} / 1%_{mass}) a un impact positif sur les propriétés défroissables et la résistance à la rupture [168]. Différents sols, ayant des rapports molaires entre le TEOS et le TTB, ont été testés (0,75/1, 1,5/1, 2,5/1, 5/1). Ainsi, pour une température de traitement fixée à 140°C (2min après un séchage à 80°C/5min), l'addition d'un sol composé de TEOS et TTB (2,5/1 mol/mol) permet de modifier les angles rémanents de 268° à 290°, la force à la rupture étant améliorée de 2,1%. Des conclusions similaires ont été obtenues lors de l'ajout d'un sol de TEOS dans une formulation BTCA + anhydride maléique + HPS, ou dans une formulation DMEU + HPS par cette équipe [169], [170].

D'autre part, Wang et Chen ont montré que les propriétés défroissables (+11,8%) et la résistance à la rupture (+18,6%) peuvent être améliorées par un second traitement utilisant un sol composé de méthacrylate de triméthoxysilylpropyle (MPTS) et de TEOS, à la suite d'un traitement BTCA/HPS

(10%_{mass.}/5%_{mass.}) [171]. Des propriétés de résistance à l'abrasion sont apportées au tissu. Schramm et al ont aussi testé l'utilisation de mélange d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) et d'anhydride triéthoxypropylsuccinique (TESP-SA). Ainsi, après l'application d'un sol APTES/BTCA, 1/1 molaire, en présence de HCl pendant 15 min à 180°C, les propriétés défroissables sont améliorées et varient de 190° pour le tissu non traité à 294°. La résistance à la rupture est diminuée (perte de 26% de la résistance à la rupture) [172].

Plus récemment, une étude de Schramm et Rinderer a montré qu'un sol de GPTMS (dans l'éthanol en présence d'HCl) peut, en présence ou non d'alcoolates de métaux, comme l'isopropoxyde d'aluminium (AIP), le tétra-isopropoxyde de titane (TTP) ou le tétra-butoxyde de zircon (ZTB), être utilisé comme traitement « easy-care » [173]. Seule l'utilisation de GPTMS en absence d'alcoolates et celle du GPTMS associée à l'AIP a conduit à des propriétés défroissables intéressantes avec respectivement une augmentation d'angle rémanent de 73° et de 99° (de 190° à 263° pour le GPTMS seul et à 289° dans le cas de l'AIP). La résistance à la rupture du tissu est peu détériorée dans ces cas (-8% pour le sol seul, -18% pour le sol + AIP). Expérimentalement, la préparation des différents sols se fait séparément : un sol de GPTMS et un sol AIP, puis une formulation par mélange des deux sols est préparée pour traiter le tissu. Une période d'hydrolyse de 15h est nécessaire pour la préparation des sols. Après imprégnation, le tissu subit un traitement thermique à 140°C pendant 15 min qui conduit à une réticulation. La Figure 33 illustre la structure du GPTMS (a) et les différentes réticulations (b) proposées par les auteurs.

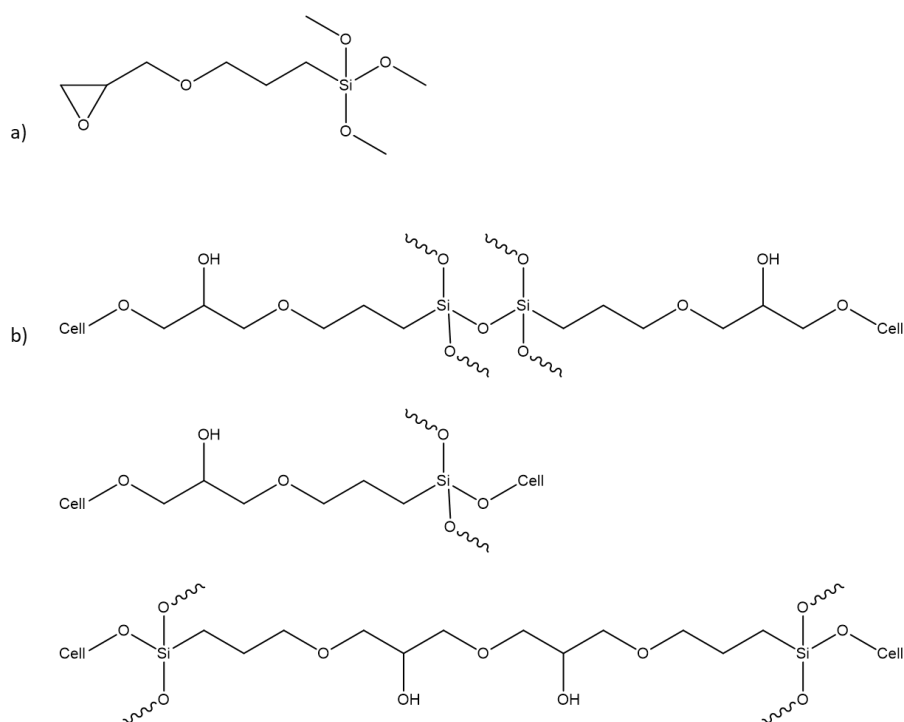


Figure 33 a) Structure chimique du GPTMS, b) Structure proposée après réaction entre le GPTMS et les chaînes de cellulose [173]

Le procédé sol-gel semble être une alternative prometteuse dans l'application de traitements « easy-care » sans formaldéhyde, même si la formation d'alcool et les cinétiques parfois lentes (140°C, 15min) restent problématiques. Cette voie semble aussi particulièrement intéressante pour la fonctionnalisation de tissus (comme les traitements lipophobes/hydrophobes) et pour l'application de traitements multifonctionnels [174].

3) Utilisation de dérivés époxyde

Les composés époxyde ont été expérimentés pour des traitements « easy-care » sur du coton dans les années 50 et 60. Cette stratégie est intéressante, car la réaction des fonctions époxyde avec les fonctions hydroxyle accessible de la cellulose conduit à la formation de liaisons éther. Cette liaison éther, très stable vis-à-vis de l'hydrolyse, est a priori un gage de bonne stabilité des propriétés apportées après lavages. Cependant, les études n'ont pas été poursuivies après cette période car les réactifs utilisés étaient plus chers que les produits dérivés du formaldéhyde (comme le DMDHEU).

Les premiers exemples d'utilisation d'époxydes, de structures non précisées, pour le traitement défroissable ont été décrits en 1957 par Condo et Schroeder [175]. Après un dépôt par « Freeze Drying » du mélange époxyde-catalyseur (fluoroborates et/ou sulfates de métaux), le tissu 100% coton a été soumis à différents traitements thermiques (115°C, 2min / 160-180°C, 1-5min). Dans cette étude, les auteurs se sont intéressés à la moyenne des angles rémanents dans le sens chaîne et trame et non à la somme de ces angles.

À concentration en catalyseur égale, les meilleures propriétés défroissables ont été obtenues pour l'utilisation de tétrafluoroborate de zinc ($Zn(BF_4)_2$) (132° contre 84° pour le tissu non traité) et le sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$) (130°), pour une formulation comportant 15% d'époxyde. Parallèlement, il a été montré que les propriétés défroissables sont améliorées avec l'augmentation de la quantité d'époxyde déposée : un apport de 7% sur le tissu a permis une amélioration de 34° de la valeur d'angles rémanents, avec 10,5% d'apport, celle-ci est de 53°, pour atteindre une valeur d'angles maximale de 150° avec 18% d'apport (Figure 34).

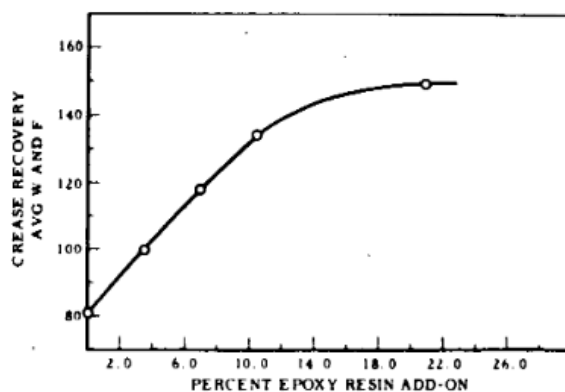


Figure 34 Variation de l'angle rémanent en fonction de l'apport en époxyde (nature de l'époxyde non communiqué) [175]

Les propriétés mécaniques varient de manière opposée : une perte de 36% de la force à la rupture a été mesurée pour un apport de 10,5%, elle est de 20% pour un apport égal à 3,2%. Pour une moyenne d'angles rémanents donnée (110°), le traitement époxyde dégrade plus les propriétés mécaniques du tissu qu'un traitement urée-formaldéhyde : détérioration des propriétés mécaniques de 25% dans le cas du composé époxyde contre 14% dans le cas de l'éthylène-urée. Cependant, les propriétés défroissables des tissus traités époxyde présentent une très bonne durabilité après lavages ménagers. Ainsi, après 20 lavages ménagers, dont les conditions ne sont pas précisées dans la publication, la moyenne des angles rémanents reste identique à celle obtenue après 1 lavage pour les tissus traités époxyde. Dans cette publication, les auteurs, sans le justifier quantitativement, expliquent que la tenue des propriétés défroissables est très supérieure pour les tissus traités époxyde par rapport à ceux modifiés par les formulations urée-formaldéhyde.

Le diépoxyde de butadiène (Figure 35 a), un des premiers composés époxyde étudié, présente la particularité d'être très réactif avec l'eau [176]–[179]. Pour éviter l'hydrolyse de ce composé, la majorité des études a donc été effectuée en milieu organique (tétrachlorométhane, méthanol, dioxane ou acétone). De façon surprenante, la réaction du méthanol avec le diépoxyde de butadiène n'a pas été abordée. L'application d'une formulation à base de ce composé et de différents catalyseurs (acides ou basiques) a conduit à l'amélioration des propriétés défroissables des tissus traités. Benerito *et al* ont expérimenté l'application d'une formulation contenant 11% de diépoxyde de butadiène en présence de 1,3% de $Zn(BF_4)_2$ dans du méthanol permettant un emport en matière (correspondant à la quantité de formulation déposée sur le tissu) de 100%, suivie d'un traitement thermique (125°C, 10 min) [180]. Dans le cas d'un tissu de 1g, un emport de 100% a pour conséquence le dépôt humide de 1g de la formulation lors de l'imprégnation. Ce traitement a conduit à une amélioration de 95° de la somme des angles rémanents du tissu traité (de 196° pour le tissu non traité à 291°).

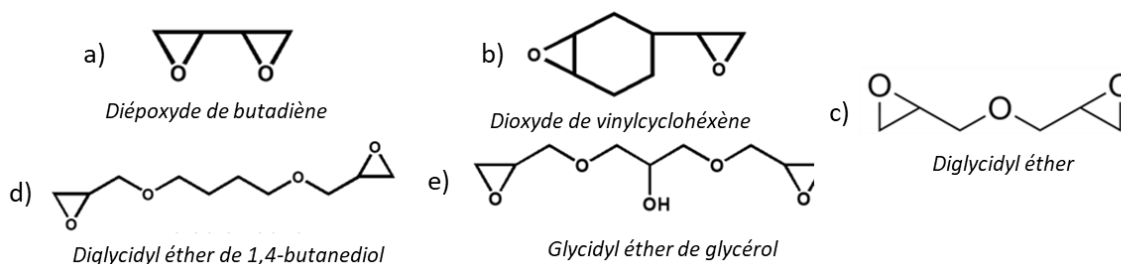


Figure 35 Structure chimique des principaux époxy étudiés dans la littérature

D'autres dérivés époxyde ont été testés comme le dioxyde de vinylcyclohexène ou le diglycidyl ether (Figure 35 b et c) [177], [181], [182]. Jones a reporté que l'utilisation de diglycidyle éther (DGE), sous catalyse acide procure des propriétés défroissables meilleures que sous catalyse basique [181]. Ainsi, l'application de 10%_{mass.} de DGE en présence de (0,4%) de tétrafluoroborate de zinc ($Zn(BF_4)_2$) a conduit à une amélioration des propriétés défroissables de 137°, tandis que l'utilisation de 3% de NaOH a apporté une amélioration de 100°. La dégradation des propriétés mécaniques est similaire dans les deux cas (perte de 45% pour l'échantillon sous catalyse acide contre 40% pour l'échantillon sous catalyse basique).

Les propriétés défroissables conférées par les époxydes restent inférieures à celles apportées par d'autres traitements à base de DMEU ou de triazine [182], [183]. Galligan et *al* ont décrit que des propriétés défroissables similaires (amélioration de 75%) ont été obtenues pour l'application d'une formulation contenant 5,5% DMEU + 0,5% $Zn(NO_3)_2$ ou d'une formulation 13% de dioxyde de vinylcyclohexène + 0,6% $Zn(BF_4)_2$. Une quantité plus importante d'époxyde doit donc être utilisée pour atteindre le même niveau de performance. Par conséquent, le composé époxyde est moins efficace que le DMEU. Cette conclusion a aussi été proposée par Jones et *al*, dans le cas du DGE [183]. Plus récemment, Yamamoto a comparé l'utilisation de propylène glycol diglycidyl éther (PGDE) avec celle de composés N-Méthylol (DMDHEU notamment).[184] Quel que soit l'apport en matière fixé (8% par exemple), la somme des angles rémanents du tissu traité par le PGDE est plus faible que pour le DMDHEU (215° pour le PGDE contre 272° pour le DMDHEU pour un apport de 8%). Cette différence est attribuée par les auteurs à une concentration massique en fonctions réactives plus faible pour le PGDE que pour le DMDHEU (la masse molaire par fonction est égale à 79g/mol dans le cas du PGDE contre 45,3g/mol pour le DMDHEU).

Benerito et *al* ont utilisé différents époxydes comme le glycidyle éther de glycérol (GDE) ou le 1,4 butanediol diglycidyle éther (BDE) (Figure 35 d et e) en milieux aqueux ou hydroalcoolique (méthanol) en présence de $Zn(BF_4)_2$ [177]. La formulation est appliquée sur le tissu par le procédé de foulardage et le substrat subit ensuite un traitement thermique ou UV (140°C, 3min). L'application en milieu aqueux a conduit à une amélioration des propriétés défroissables : augmentation de 94° de la somme des angles rémanents pour le BDE et de 113° pour le GDE pour un apport en matière sur le tissu de 13%.

La réaction entre les fonctions hydroxyle de la cellulose et les fonctions époxyde nécessite d'être catalysée. Reinhardt a décrit l'utilisation de différents catalyseurs dans le cas d'une formulation de GDE dans un mélange isopropanol/eau (1/1), déposée sur le tissu imprégné par un procédé de foulardage suivi par un traitement thermique en deux étapes (60°C/7min et 180°C/3min) [185]. Les différents catalyseurs testés sont des acides de Lewis, des acides carboxyliques, des bases, des amines ou des imidazolines. Cette étude a montré que le tétrafluoroborate de zinc $Zn(BF_4)_2$, le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ ou le perchlorate de magnésium $Mg(ClO_4)$ conduisent aux meilleures propriétés défroissables. Pour une formulation à 16% en GDE, une amélioration de 103° (somme des angles rémanents égale à 276°) a été mesurée dans le cas du sulfate d'aluminium (0,58%_m), de 113° (286° contre 173° pour le tissu non traité) pour le perchlorate de magnésium (5%_m) et de 110° (283°) pour le tétrafluoroborate de zinc (1,44%_m). L'altération des propriétés mécaniques du tissu est plus forte lors de l'usage du sulfate d'aluminium (80%) que pour le perchlorate de magnésium (69%) ou le tétrafluoroborate de zinc (70%), sans qu'elle ne soit interprétée par les auteurs.

Différentes réactions sont en compétition lors du traitement du tissu coton par un composé époxyde en milieu aqueux :

- L'hydrolyse des fonctions époxyde
- L'homopolymérisation par ouverture de cycle des époxydes
- L'étherification de la cellulose

L'hydrolyse conduit à la formation d'un diol, qui devient réactif avec les composés époxyde et non-réactif vis-à-vis des fonctions hydroxyle de la cellulose. L'homopolymérisation est la réaction d'un cycle époxyde avec un composé époxyde fermé ou hydrolysé. La réaction souhaitée lors du traitement est, bien sûr, celle de l'étherification qui dans le cas d'un composé époxyde au moins difonctionnel permet la réticulation des chaînes de cellulose inter- ou intra-microfibrilles. Dans la littérature relative au traitement textile en milieu aqueux, la compréhension de ces réactions est peu étudiée.

Benerito a prouvé la réticulation des chaînes de cellulose par des tests de solubilité de substrats coton non traités et traités dans du cupriéthylène diamine (solvant de la cellulose) [180]. Galligan a étudié l'hydrolyse des époxydes dans des formulations à température ambiante et a montré que la présence de $Zn(BF_4)_2$ (0,5%, 1%, 2%) dans le milieu accélère l'hydrolyse du dioxyde de vinylcyclohexène (15%_m) [182]. Après 6h de réaction, plus de 60% des fonctions époxydes ont été hydrolysées en présence de $Zn(BF_4)_2$. Comparativement, cet époxyde est stable (95% des fonctions époxyde encore réactives après 24h) en milieu aqueux à pH neutre.

La mise en place de réactions modèles entre l'éthylène glycol (5éq.), le bis-(2,3-époxy cyclopentyl) éther (1 éq.) en présence d'eau (4éq.) et catalysé par le $Zn(BF_4)_2$ a conduit à la formation d'un produit dont la masse molaire est proche de celle de l'époxyde ayant réagi deux fois avec l'éthylène glycol ($t_{réaction}=2h$, $T=100°C$). Une réaction sans eau ($t=1h$, $T=80°C$) entre ce même

époxyde (1éq.) et l'isopropanol (10éq.) en présence de $Zn(BF_4)_2$ (1%_{mass.}) a mené elle aussi à la formation de l'époxyde étherifié deux fois par l'isopropanol. Cette étude a prouvé qu'un composé époxyde peut réagir avec un alcool dans ce type de milieu. Cependant, peu de détail ont été donnés quant aux conditions expérimentales et d'analyse des produits de réaction. Enfin, le verrou concernant l'homopolymérisation des époxydes lors du traitement est cité (comme avec les systèmes N-méthylol) mais ne semble pas avoir été particulièrement étudié.

L'utilisation de composés multi-époxyde permet d'améliorer les propriétés défroissables du coton. Cependant, à apport équivalent, cette amélioration est plus faible que dans le cas de l'utilisation des composés N-méthylol. Les propriétés apportées se révèlent plus stables au lavage, selon le test de durabilité. De nombreux catalyseurs ont été testés pour la réticulation des chaînes de cellulose par les composés époxyde. La catalyse acide, et particulièrement le tétrafluoroborate de zinc, apparaît comme étant le meilleur compromis entre les propriétés défroissables et les propriétés mécaniques. Les articles dans la littérature apportent peu d'informations sur la compréhension des réactions mises en jeu lors du traitement du tissu. C'est pourquoi, il nous a semblé nécessaire d'appuyer notre étude sur ce point et plus particulièrement sur l'étude des réactions secondaires comme l'homopolymérisation et l'hydrolyse des fonctions époxyde.

4) Traitements impliquant des interactions ioniques

En 2003 Hauser *et al.*, ont proposé une stratégie basée sur la création de liaisons ioniques dans le substrat afin d'améliorer les propriétés « easy-care » [186], [187]. Dans ce cas, aucune réticulation chimique covalente n'a lieu. Les auteurs ont mentionné qu'après absorption et évaporation de l'eau lors de la formation du pli, les chaînes de cellulose peuvent revenir à leur état d'origine grâce aux interactions ioniques présentes dans le substrat. Cette stratégie repose en la création d'interactions ioniques entre des espèces de charges opposées, greffées sur le tissu.

Différentes approches ont été envisagées par Hauser [186], [187]:

- a) le greffage covalent partiel d'une charge négative suivi d'une adsorption d'une charge positive via un polycation (le chitosane par exemple) (et inversement) (Figure 36 a),
- b) le greffage covalent partiel d'un composé anionique suivi d'un greffage covalent partiel d'un composé cationique (et inversement) (Figure 36 b), et
- c) le greffage covalent partiel simultané d'un composé anionique et d'un composé cationique (Figure 36 c).

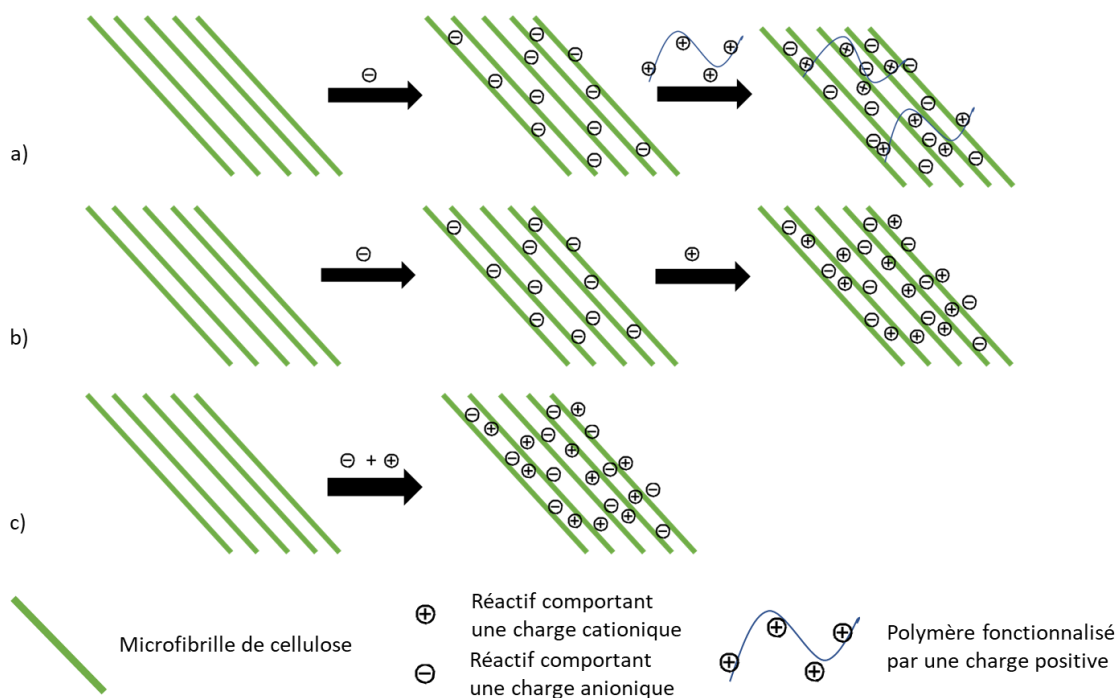


Figure 36 Schéma explicatif des différentes stratégies développées dans le cas des traitements à base d'interactions ioniques

Le principal agent réactif utilisé comme composé anionique est l'acide monochloro-acétique (pour la carboxyméthylation de la cellulose). Le chlorure de 3-chloro-hydroxypropyl triméthyl ammonium (CHTAC) est principalement employé pour la cationisation de la cellulose [188].

Pour la première voie explorée, des polycations, comme le chitosane cationisé ou la glycérine cationisé, ont été expérimentés après carboxyméthylation partielle du substrat cellulosique [189], [190]. Ces polycations ont été synthétisés par réaction du chlorure de 3-chloro-hydroxypropyl triméthyl ammonium (CHTAC) sur les molécules de départ (chitosane ou glycérine), en présence de NaOH. On regrette qu'aucune information sur les degrés de substitution ne soit donnée dans ces études.

Il existe plusieurs procédés d'application afin d'établir des interactions ioniques dans le tissu. Dans les études présentées, la première étape est toujours une carboxyméthylation partielle de la cellulose qui peut se faire selon trois protocoles :

- “pad-dry-pad-batch”:
 - Imprégnation du tissu dans une solution NaOH (17 à 20%_{mass.})
 - Exprimage du tissu (emport≈100%) puis séchage
 - Imprégnation dans une solution de sel de sodium acide monochloroacétique (CAA)
 - Exprimage du tissu (emport≈100%) puis traitement thermique dans un sac plastique scellé.
- “pad-dry-pad-dry”:
 - Imprégnation du tissu dans une solution NaOH (17 à 20%_{mass.}), 10min.
 - Exprimage du tissu (emport≈100%) puis séchage
 - Imprégnation du tissu dans une solution de CAA
 - Exprimage puis traitement thermique sous ventilation
- « pad-dry-cure » :
 - Imprégnation dans une solution aqueuse NaOH (17%_{mass.}) + CAA puis exprimage (emport≈100%)
 - Séchage
 - Traitement thermique

Ces différents procédés sont toujours suivis d'une étape de lavage dans l'eau et d'une étape de séchage. Le rendement de ce greffage est calculé en mmol de groupe carboxyméthyle pour 100 grammes de tissu par titration.

L'introduction de charges cationiques sur le substrat cellulosique se fait le plus souvent par « pad-dry-cure ». Hashem et *al* ont utilisé ce procédé afin de fonctionnaliser la cellulose carboxyméthylée par du chitosane cationique [188], Sahin et *al* ont, quant à eux, utilisé la glycérine cationisée [190].

Dans le cas du CHTAC, la cationisation de la cellulose partiellement carboxyméthylée a été expérimentée selon deux protocoles. Dans le premier, le tissu partiellement carboxylé est imprégné dans une solution NaOH + CHTAC puis exprimé et laissé dans un sac plastique à température ambiante pendant une nuit. Dans la seconde, le coton carboxyméthylé est ajouté dans une solution aqueuse de CHTAC, puis une solution de NaOH est versée goutte à goutte dans le milieu réactionnel et la température est fixée jusqu'à atteindre celle souhaitée pour le test.

Après chaque cationisation, une étape de lavage-séchage est réalisée. La présence de ces composés sur le tissu partiellement carboxyméthylé a été quantifiée par mesure du pourcentage en azote

dans le cas du CHTAC et du chitosane cationisé. L'étude concernant la glycérine cationisée ne s'intéresse pas à ce résultat, il est ainsi difficile de juger de la présence de ce composé sur le tissu.

Les propriétés défroissables maximales (à l'état sec) obtenues lors de ces traitements sont faibles en comparaison de celles obtenues lors de l'application d'agents réactifs classiques (Poly(acides carboxyliques), DMDHEU). Une somme des angles rémanents maximales égale à 235° est obtenue lors du greffage du CHTAC sur un tissu coton préalablement carboxyméthylé alors qu'elle peut atteindre plus de 300° pour les traitements conventionnels.

Les principaux avantages de cette stratégie sont l'apport de propriétés défroissables à l'état humide et la conservation des propriétés mécaniques du tissu. Une somme des angles rémanents (à l'état humide) égale à 326° a été obtenue lors du dépôt d'une solution de chitosane cationisé sur un tissu préalablement carboxyméthylé. Les propriétés défroissables à l'état humide ont été analysées que très rarement dans les travaux sur les agents réactifs conventionnels. Les propriétés mécaniques ne sont pas altérées et elles peuvent même être améliorées lors de l'application d'un traitement basé sur le développement d'interactions ioniques. Une amélioration de 30% de la résistance à la rupture a été constatée après le traitement par carboxyméthylation+chitosane cationisé alors que les agents réactifs conventionnels peuvent conduire à une détérioration allant jusqu'à 60%.

Afin d'améliorer les propriétés défroissables obtenues par cette stratégie, Hebeish a étudié, en 2005, l'impact d'une post-réticulation par l'épichlorohydrine, le glyoxal ou le glutaraldéhyde sur un tissu préalablement traité et portant des groupements carboxyméthyle et des groupements cationiques (fonctionnalisation par le CHTAC) [187]. Le post-traitement a été effectué par le procédé « pad-dry-cure » avec l'utilisation de différents catalyseurs (NaOH pour l'épichlorohydrine, MgCl₂ pour le glutaraldéhyde et Al₂(SO₄)₃ pour le glyoxal). Les propriétés défroissables sont améliorées dans tous les cas mais sont accompagnées d'une diminution des propriétés mécaniques. Par exemple, pour le post-traitement par le glyoxal sur un tissu comportant des groupements carboxyméthyle, la somme des angles rémanents est augmentée de 100° (de 240° à 340°) mais la force à la rupture est diminuée de 20%.

Hebeish a aussi expérimenté un traitement à base de poly(acide carboxylique) (acide citrique et BTCA) et d'hypophosphite de sodium (par « pad-dry-cure ») sur un tissu préalablement cationisé par le CHTAC. Cette stratégie a permis d'améliorer faiblement (+10° environ) les propriétés défroissables par rapport à un traitement à base de PAC seul [192]. Les propriétés mécaniques sont faiblement impactées, l'indice de blancheur est faiblement diminué. D'après les auteurs, la coexistence de liaisons esters et d'interactions ioniques, entre les chaînes de cellulose, sont à l'origine de l'amélioration des propriétés défroissables (Figure 37).

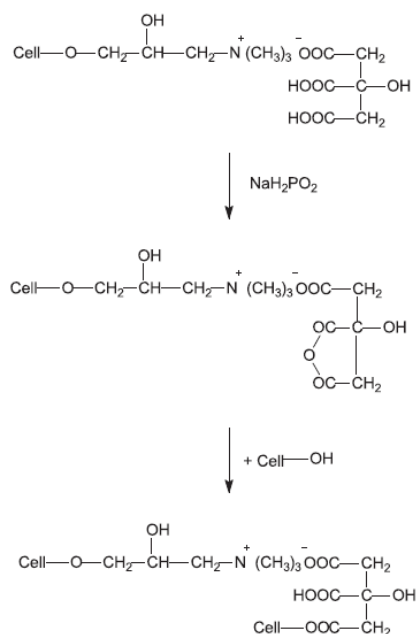


Figure 37 Présentation des différentes liaisons en jeu lors du traitement d'un tissu pré-cationisé par un PAC [192]

La même équipe a étudié l'utilisation du polydiméthyl siloxane (PDMS) aminé, utilisé normalement comme adoucissant, sur des tissus coton non traités, carboxyméthylés partiellement ou des tissus réticulés par voie ionique (à la suite d'une carboxyméthylation et d'une cationisation par le CHTAC) [193]. La carboxyméthylation et la cationisation ont été effectuées dans les mêmes conditions que précédemment et la formulation à base de PDMS a ensuite été appliquée sur le tissu par le procédé « pad-dry-cure ». Selon les auteurs, différentes réactions rentrent en jeu lors du traitement thermique : i/ la formation d'un réseau interpénétré silicone par la condensation de ce dernier et ii/ la création de liaisons éther entre les chaînes de de PDMS et entre la cellulose et le PDMS (Figure 38).

Dans le cas du tissu carboxyméthylé, des liaisons entre le PDMS et la cellulose sont présentes, mais il y a aussi des interactions ioniques entre les groupements aminés protonés (NH_3^+) et les groupements carboxyméthyl présents sur le substrat (Figure 38Figure 37). Enfin, dans le cas du tissu modifié par carboxyméthylation et cationisation (par le CHTAC), les interactions et liaisons précédemment énoncées sont présentes en plus de l'interaction ionique entre les charges cationiques et anioniques.

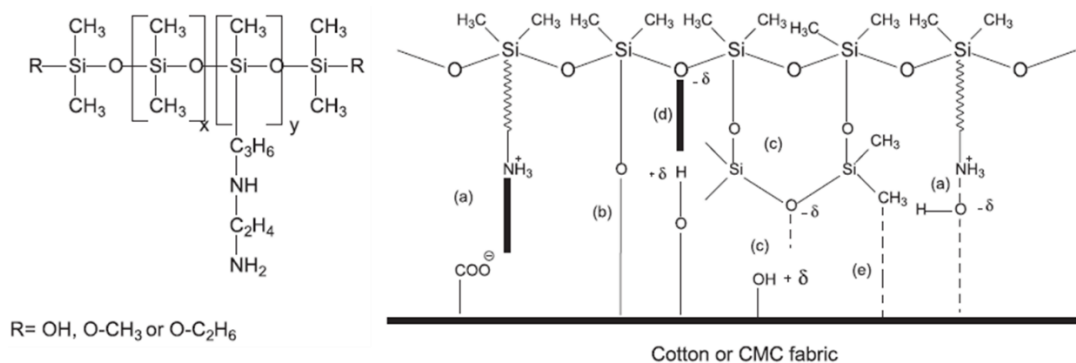


Figure 38 Structure chimique d'un adoucissant de type PDMS aminé et les différentes liaisons lors de la réaction de ce PDMS sur le coton ou CMC [193]

Cette étude a décrit que l'application de PDMS aminé sur ces différents substrats permet l'amélioration des propriétés défroissables du substrat. Dans le cas d'un traitement à 3% en PDMS aminé, la somme des angles rémanents d'un tissu coton simple a été augmentée de 45° (de 110° à 155°), celui du tissu coton carboxyméthylé de 190° (de 85° à 275°) et du tissu « réticulé » ioniquement de 53° (de 225° à 278°). La force à la rupture de ces substrats a été diminuée : 13% pour le coton simple, 9% pour le coton carboxyméthylé et 7% pour le coton « réticulé » ioniquement. De plus, les tissus pré-traités ioniquement (carboxyméthylé, ou réticulé ioniquement) ayant subis l'application du PDMS aminé présentent de meilleures résistances à la rupture que le coton de départ (augmentation respective de 45 et 24%). Cette étude a, donc, montré que le pré-traitement d'un coton (carboxyméthylation ou réticulation ioniques) couplé à un traitement à base de PDMS aminé permet l'amélioration des propriétés défroissables et mécaniques du coton initial.

Ces différentes études ont montré que l'approche de la réticulation des chaînes de cellulose par interactions ioniques (couplé ou non à l'ajout d'agents réactifs) procure de bonnes propriétés défroissables et peut améliorer les propriétés mécaniques du substrat de départ. Cependant, les limites de cette stratégie sont représentées par les temps de traitement nécessaires pour la carboxyméthylation et la cationisation du substrat. Enfin on regrette qu'aucune étude sur la durabilité au lavage pour ce type de traitement n'ait été effectuée.

5) L'avancée des traitements multifonctionnels

Depuis le début des années 2000, la principale préoccupation est la recherche d'alternatives écologiques et non toxiques à l'utilisation de formaldéhyde dans le traitement textile. Un des autres axes majeurs de recherche est le développement de traitements textiles multifonctionnels. Pour répondre à la demande du marché, différents traitements sont appliqués sur le tissu afin d'améliorer ou d'apporter de nouvelles propriétés comme les propriétés antimicrobiennes, ignifugeantes ou hydro-lipophobes. L'application de ces traitements augmente les temps de production des tissus, la mise au point de procédés en une seule étape présente donc un fort enjeu qui doit permettre de réduire les coûts de

production et l'impact environnemental des traitements. Les recherches récentes concernant l'application de traitement couplant l'apport de propriétés « easy-care » à d'autres types de propriétés (antimicrobien, ignifugation, hydro/lipophobe...) sont présentées dans cette partie.

Le Tableau 6 regroupe les différentes études répondant à cette problématique dans le cas des propriétés antimicrobiennes et illustre les différentes formulations développées.

| Formulation « easy-care » | Agents antimicrobien | Procédé de traitement | Réf |
|--|---------------------------------------|---|------------|
| BTCA + HPS | Chitosane | Imprégnation / 85°C, 5min / 160°C, 3min | [194] |
| BTCA + Acétate de sodium | Chitosane | Imprégnation / 80°C, 5min / 130-160°C, 2-5min | [195] |
| Glutaraldéhyde / Glyoxal + MgCl ₂ | Chitosane | Imprégnation / 200W, 2min ou 85°C, 5min / 140°C, 3min | [196] |
| BTCA + HPS | Chitosane | Imprégnation / 200W, 2min ou 85°C, 5min / 180°C, 90s | [196] |
| Glyoxal + sulfate d'aluminium | Chitosane | Imprégnation / 100°C, 5min / 130°C-150°C, 2min | [197] |
| DMDHEU + MgCl ₂ | Chitosane | Imprégnation / 80°C, 4min / 150°C, 5min | [198] |
| BTCA / acide citrique + HPS | Triclosane | Imprégnation / 85°C, 5min / 180°C, 90s | [199] |
| BTCA + HPS | 2,2,6,6-tetraméthyl piperidinol (TMP) | Imprégnation (15min) / 100°C, 2min / 150-190°C, 20-180s | [200] |

Tableau 6 Présentation des différentes formulations expérimentées lors des recherches concernant les traitements « easy-care »/antimicrobien

L'étude d'El-Tahlawy et al en 2005 a été l'une des premières à décrire l'utilisation d'une formulation à base de BTCA (et HPS) et de chitosane dans cet objectif [194]. La présence de BTCA (10%) et de HPS (6%) garantit l'apport de propriétés défroissables au tissu. La somme des angles rémanents augmente de 152° (de 143° à 295°). D'après les auteurs, l'ajout de chitosane n'a pas d'impact

sur ces propriétés. Comme pour l'usage de PAC, l'amélioration des propriétés défroissables est suivie d'une diminution des propriétés mécaniques (perte de 51% de la force à la rupture), ainsi que d'un jaunissement du substrat (chute de l'indice blancheur de 89,1 à 85%). L'ajout de chitosane accentue la perte des propriétés mécaniques : la force à la rupture diminue de 42kg pour le traitement sans chitosane à 35kg pour le traitement avec le chitosane. Les propriétés antimicrobiennes des tissus ont été quantifiées par mesure de zone d'inhibition en présence de différentes bactéries et champignons. Les meilleures propriétés antimicrobiennes ont été obtenues pour les plus faibles masses molaires en chitosane testées (1,5 et 5kDa) et pour une concentration en chitosane de 0,75%. Enfin la durabilité des propriétés antimicrobiennes des tissus lors des lavages (1, 10, 20 lavages) a été confirmée pour ce type de formulation (la zone d'inhibition pour les agents utilisés reste constante). Afin de justifier la durabilité de ces propriétés, les auteurs ont proposé un mécanisme réactionnel dans lequel le chitosane est lié à la cellulose par la formation de liaisons covalentes via le BTCA (Figure 39).

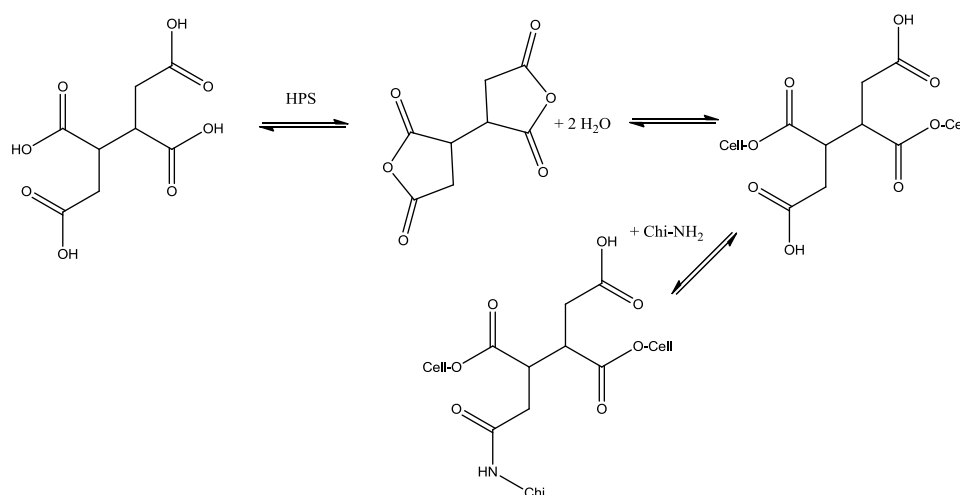


Figure 39 Schéma réactionnel d'un traitement à base de chitosane, BTCA et HPS sur un tissu coton d'après El-Athawy et al [194]

D'autres traitements ont été décrits mais n'ont pas apporté pas de réels plus-value (Tableau 6). En revanche, Teli a montré que l'utilisation d'une formulation à base de chitosane et de DMDHEU permet d'améliorer les propriétés défroissables et anti-microbiennes du tissu, tout en abaissant la quantité de formaldéhyde libéré (de 40 à 60% de formaldéhyde en moins) [198]. De plus, les travaux de Fouda sur le procédé de traitement par micro-ondes, comme alternative au traitement thermique classique se sont révélés intéressants [196]. Tout d'abord, les auteurs ont constaté que les propriétés mécaniques des tissus traités étaient moins détériorées (environ 50% de perte en moins), lors de l'utilisation des micro-ondes dans le cas de tous les agents réactifs testés (BTCA, glutaraldéhyde et glyoxal). De plus, les propriétés défroissables ont été aussi améliorées dans le cas du glyoxal (+30°) mais ont été considérablement réduites pour le BTCA (-100° par rapport au traitement thermique conventionnel).

Le coton est un tissu présentant une très faible résistance au feu. Depuis plus de 200 ans, des solutions ont été expérimentées pour pallier cet inconvénient et garantir une meilleure sécurité aux utilisateurs. La solution historique, expérimentée dès 1735, était le borax. Depuis 1960, les principaux produits utilisés sont des produits phosphorés organiques ou inorganiques [201]–[203]. Une synergie a été démontrée entre des produits azotés et phosphorés. Les produits les plus utilisés, actuellement, sont le THPC (le chlorure de tétrakis (hydroxyméthyl) phosphonium) et le MDPA (N-méthylol diméthylphosphono propionamide). Afin d'améliorer la durabilité aux lavages des propriétés ignifugeantes du tissu, il a semblé nécessaire de lier chimiquement les produits procurant ces propriétés à la cellulose. Des études ont ainsi été menées sur des traitements « easy-care » et ignifugeants. Le Tableau 7 représente quelques-unes de ces études et les formulations développées.

| Formulation « easy-care » | Agents ignifugeants | Procédé de traitement | Réf |
|--|--|--|-----------------|
| DMDHEU + MgCl ₂ | Polymère phosphoré fonctionnalisé hydroxyle (HFPO) | Imprégnation / 110°C, 6min/ 160°C, 4min | [204] |
| BTCA + HPS | HFPO + Triethanol amine (TEA) | Imprégnation / 80-85 °C, 2-4 min /170-175°C, 2-4 min | [205] |
| DMDHEU + NH ₄ Cl | HFPO | Imprégnation / 90°C, 3min/ 165°C, 2,5 min | [206] |
| Melamine-formaldéhyde + H ₃ PO ₃ | HFPO | Imprégnation / 90°C, 3min/ 165°C, 2,5 min | [206] |
| BTCA/acide citrique/ acide malique/ acide succinique + HPS | # | Imprégnation / 90°C, 3,75min / 170°C, 4min | [207], [208] |
| Acide maléique + HPS | # | Imprégnation / 90°C, 3,75min / 170°C, 4min | [209] |
| Poly(amino acide carboxylique) + HPS | # | Imprégnation / 85°C, 10min / 170°C, 6min | [163] |

Tableau 7 Présentation des différentes formulations expérimentées lors des recherches concernant les traitements « easy-care »/ignifugeant

La stratégie des différents auteurs a consisté à lier de manière covalente le HFPO (polymère phosphoré fonctionnalisé hydroxyle, Figure 40) au tissu via un réactif utilisé dans les traitements « easy-care » possédant une fonctionnalité au moins égale à deux, afin de pouvoir réagir avec l'une des fonctions hydroxyle du HFPO et de la cellulose [204]–[206]. Par cette approche, l'association DMDHEU + HFPO permet l'apport de propriétés ignifugeantes au tissu. Ces propriétés ont été analysées selon différentes méthodes, comme le test de flammabilité à 45° ou le calcul de l'indice limite d'oxygène

(LOI). L'association de 8% DMDHEU + 32% HFPO a permis d'augmenter le LOI de 17,8% à 31%. Après 20 lavages ménagers (conditions de lavages non précisées), ce paramètre est égal à 30%, montrant que l'association DMDHEU+HFPO procure des propriétés ignifugeantes durables en conditions de lavages. Pour ce système, l'ajout de HFPO réduit les propriétés défroissables procurées au tissu (de 20° lors de l'ajout de 32% HFPO pour une formulation 5% DMDHEU).

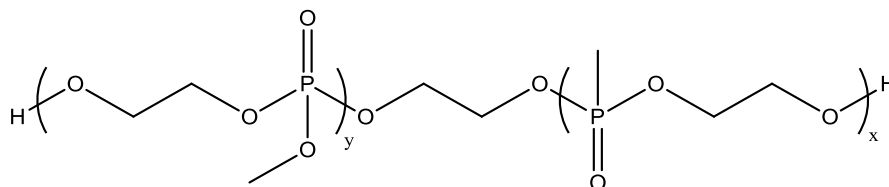


Figure 40 Structure chimique du HFPO [204]

Certains auteurs ont mentionné un effet de synergie entre les composés phosphorés et azotés pour l'apport des propriétés ignifugeantes. C'est pourquoi, en supplément du HFPO, du triéthanol amine (TEA) a été ajouté à une formulation BTCA + HPS [205]. Le but est de former un réseau greffé à la cellulose comportant du HFPO et du triéthanol amine par réaction d'estérification avec le BTCA. Tout comme pour l'étude DMDHEU + HFPO, l'ajout des agents ignifugeants se traduit par une baisse des propriétés défroissables apportées par le BTCA (-34° entre l'ajout de 1% de TEA et 6% de TEA). L'ajout de triéthanol amine dans la formulation a permis de réduire considérablement la quantité de HFPO (de 32% à 12%), afin de procurer des propriétés ignifugeantes.

Dans d'autres études, l'usage de certains poly(acide carboxylique) comme le BTCA, l'acide citrique, l'acide succinique ou encore l'acide maléique en association avec le HPS peut procurer des propriétés ignifugeantes à un tissu, en plus des propriétés défroissables (cf chapitre I III. 1)) [207]–[209].

Les poly(amino-acide carboxylique) ont permis d'améliorer les propriétés défroissables d'un tissu (cf chapitre I III. 1). Ces produits résultent de la fonctionnalisation d'une chaîne de poly(amine) (notamment le poly(vinylamine)) par l'acide bromoacétique. Par test de flamabilité à 45°, Dehabadi a montré que les substrats traités par un poly(amino-acide carboxylique) (DS=94%) en présence de HPS (au moins 30g/L) présentent des propriétés ignifugeantes intéressantes [163].

Les traitements combinant l'apport de propriétés défroissables et hydrophobes et/ou lipophobes ne sont pas nombreux dans la littérature. Les propriétés hydro/lipophobes sont souvent apportées par l'ajout de fluorocarbones fonctionnalisés. Une liste d'étude sur ce type de traitements multifonctionnels est présentée dans le Tableau 8.

| Formulation « easy-care » | Agents hydro/lipophile | Procédé de traitement | Réf |
|-------------------------------------|---|---|------------|
| BTCA + HPS | Fluorocarbone commercial comportant des fonctions hydroxyle | Imprégnation / 85°C, 10min / 180°C, 2min | [210] |
| Acide citrique (CA) + HPS + TEA | Perfluoroalkyl multi-époxy (PFME) + Thiocyanate de potassium (KSCN) | Imp. (CA + HPS + TEA)/ 80°C, 2min /160-180°C, 2min + Imp. (PFME + KSCN)/ 80°C, 3min/160°C, 3min | [211] |
| CA + HPS | Poly(acrylate) perfluoré | Imprégnation / 100°C, 5min/ 180°C, 1,5 min | [212] |
| | Vinyltriméthoxysilane + HCl | Imprégnation (5min) / 100°C, 4min / 150°C, 4min | [213] |

Tableau 8 Présentation des différentes formulations expérimentées lors des recherches concernant les traitements « easy-care »/hydro-lipophile

Comme pour les traitements multifonctionnels présentés précédemment, la première stratégie afin d'apporter des propriétés défroissables et hydro/lipophobes a été de préparer des formulations comportant les deux types d'agents réactifs [210]–[212]. Ainsi, Xu et *al* ont étudié l'association de BTCA avec une « résine » fluorocarbone comportant des fonctions hydroxyle [210]. Le but est de greffer, via une double esterification par le BTCA, la résine fluorocarbone sur le tissu coton. Pour une formulation à 8% en BTCA et 8% en fluorocarbone, une amélioration de 132° de la somme des angles rémanents a été constatée (de 140° à 296°). Après 50 lavages ménagers, l'angle rémanent calculé est de 258°, ce qui prouve la relative durabilité du traitement. Les auteurs ont caractérisé les propriétés déperlantes par mesure de gain de poids en eau du tissu. Pour l'échantillon avant lavage ; le gain d'eau absorbée est très faible (0,3g). Cette valeur a été attribuée par les auteurs à de bonnes propriétés déperlantes. Après 50 lavages et une étape de séchage, la masse d'eau absorbée est de 4,8g, ce qui reste significatif de bonnes propriétés hydrophobes selon les auteurs. Cela n'est pas le cas pour les tissus traités par des faibles pourcentages en BTCA. L'ajout de BTCA améliore donc la durabilité des propriétés hydrophobes apportées au tissu.

D'autres systèmes ont été décrits dans la littérature, par exemple les mélanges poly(acrylate) perfluoré/acide citrique ou PFME/acide citrique qui permettent d'atteindre à la fois les propriétés « easy-care » et hydro-lipophobes [211], [212]. Le traitement basé sur un mélange perfluoroalkyl multi-époxyde (PFME) s'effectue en deux étapes successives car les fonctions époxyde du PFME ne sont pas compatibles avec les conditions d'utilisation de l'acide citrique. Le pH < 2,9 de la formulation rend les fonctions époxyde sensibles à l'hydrolyse [211]. D'après l'étude de Mohsin, les propriétés défroissables

d'un tissu traité par l'acide citrique et un poly(acrylate) perfluoré sont meilleures que celle d'un tissu traité par de l'acide citrique seul (angle rémanent égal à 276° contre 244°) [212]. L'association d'acide citrique et d'acrylate perfluoré apporte des propriétés hydro/lipophobes au tissu. Une note de 5/8 est obtenue pour le caractère lipophile (analysé selon la norme AATCC-18 : dépôt de 8 liquides présentant des tensions de surface différents), de 5/10 pour l'hydrophobie (caractérisée par le test « 3M » non expliqué dans l'article).

Enfin, Abidi *et al* ont utilisé le vinyltriméthoxysilane (VTMS) et la chimie du sol-gel pour obtenir des propriétés défroissables et hydrophobes [213]. Le VTMS peut réagir avec les chaînes de cellulose lors de sa condensation selon un procédé comportant une étape d'hydrolyse en milieu acide, suivie de deux traitements thermiques (Figure 41). Pour une concentration optimale de VTMS égale à 3,6 mol/L, une somme des angles rémanents égale à 260° a été obtenue contre 145° pour le tissu non traité, ainsi qu'un angle de contact avec l'eau de 113°.

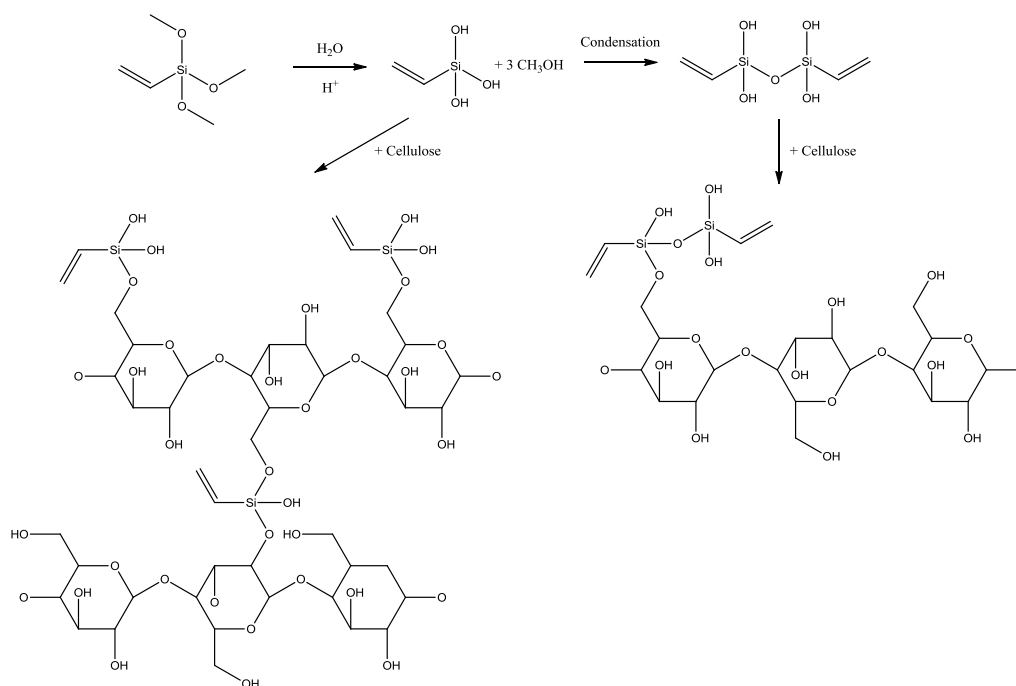


Figure 41 Proposition d'un schéma réactionnel du traitement de la cellulose par le VTMS [213]

Conclusion

Ce chapitre a porté sur les traitements « easy-care » décrits dans la littérature. L'objectif était de définir le contexte de l'étude menée dans cette thèse sur substrats cellulosiques, principalement le coton.

Le tissu coton présente une architecture multi-échelle. À l'échelle macroscopique, il est composé de fils, eux-mêmes résultant de l'association de fibres de coton. Ces fibres sont composées en quasi-totalité de microfibrilles de cellulose (polysaccharide le plus abondant sur terre). La structure chimique de la cellulose engendre une cristallinité à l'origine de l'organisation des microfibrilles en deux parties : la partie amorphe et la partie cristalline. La cellulose procure au coton un caractère de confort par sa capacité à absorber l'eau grâce à la présence de fonctions hydroxyle dans sa structure. Les liaisons hydrogène inter- et intramoléculaire et la cristallinité des fibres sont à l'origine des mauvaises propriétés défroissables et de la faible stabilité dimensionnelle des tissus coton. Par une réticulation physique et/ou chimique des chaînes de cellulose inter- et intra-microfibrilles, il est possible d'améliorer ces propriétés.

Les premières formulations employées industriellement dans le but de réticuler les chaînes de cellulose et d'obtenir des propriétés défroissables convenables sont à base de formaldéhyde. Aujourd'hui, certaines de ces formulations sont encore utilisées comme le DMDHEU, qui résulte de la fonctionnalisation par le formaldéhyde du produit de la réaction entre le glyoxal et une urée. La réticulation via ce composé permet d'améliorer les propriétés défroissables mais détériore les propriétés mécaniques des substrats. De plus, l'emploi de ce composé provoque la libération de sous-produits, tel que le formaldéhyde, lors du traitement et de l'utilisation du tissu. Des stratégies ont été mises en place afin de réduire la libération de formaldéhyde (comme l'utilisation de molécules piègeuses ou la modification de composés). Certains labels prônent la non-utilisation de tous les produits à base de formaldéhyde, c'est pourquoi, le projet NOFORMOL recherche des substituants à ces composés.

Différentes approches ont été décrites dans la littérature concernant la recherche de substituants. Un grand nombre d'articles relatent l'utilisation de poly(acides carboxyliques). Ces composés réagissent avec la cellulose par estérification seul ou sous l'action d'hypophosphite de sodium. Les PAC, les plus utilisés, sont l'acide citrique et l'acide 1,2,3,4-butane-tétracarboxylique (BTCA). L'usage de PAC permet d'obtenir des propriétés d'usage proches de celles du DMDHEU mais les propriétés mécaniques semblent plus détériorées. D'autres stratégies ont été développées dans la littérature comme la réticulation par interaction ioniques ou l'emploi de précurseurs utilisés pour le procédé sol-gel. La libération de sous-produits (pour les précurseurs sol-gel) ainsi que l'allongement des temps de traitements représentent, actuellement, une limite à leurs utilisations industrielles malgré des premiers résultats encourageants.

Plusieurs études, décrites dans les années 60, ont reporté l'utilisation de dérivés multi-époxyde comme réactifs réticulants de la cellulose. Les travaux, présentés dans ce manuscrit, s'inspirent de ces différentes études. Le dépôt sur tissu coton de ces produits a permis d'améliorer les propriétés défroissables des tissus. Cependant, celles-ci semblent moins bonnes que celles issues de l'utilisation des dérivés à base de formaldéhyde pour un apport en matière équivalent. La tenue aux lavages des propriétés défroissables semble meilleure dans le cas des composés époxyde. La réticulation des chaînes de cellulose par les époxydes doit être catalysée. La catalyse acide, et notamment l'usage de $Zn(BF_4)_2$, semble être celle procurant les meilleures propriétés défroissables mais aussi celle qui détériore le plus les propriétés mécaniques. Certaines réactions secondaires comme l'hydrolyse des fonctions oxirane ou l'homopolymérisation des composés sont envisagées. Ces réactions peuvent causer une perte partielle, voire totale, de la réactivité du système mais ne sont que très peu abordées dans les études sur le sujet. Il nous semble donc nécessaire d'appuyer notre étude sur ce point.

Enfin, l'approche des traitements multifonctionnels a été introduite comme ouverture dans ce chapitre. Ces traitements ont pour vocation d'apporter au tissu traité différentes propriétés comme celles « easy/care », antimicrobiennes, ignifugeantes ou hydro/lipophobes. Cet axe de recherche représente l'une des principales préoccupations de la recherche dans l'industrie textile après la substitution des produits à base de formaldéhyde et tire son intérêt dans la possible réduction des coûts et des temps de production ainsi que de l'impact environnemental de ces traitements.

Références

- [1] D. Weidmann, *Aide-mémoire Textiles techniques*. Dunod, 2010.
- [2] A. R. Horrocks and S. Anand, *Handbook of technical textiles*. CRC Press/Woodhead Pub, 2000.
- [3] "L'IFM - Observatoire & études - Observatoire des textiles techniques." [Online]. Available: <http://www.ifm-paris.com/fr/observatoire-etudes-mode/ifm/observatoire-des-textiles-techniques.html>. [Accessed: 22-Nov-2018].
- [4] P. Roshan, *Functional Finishes for Textiles*. 2015.
- [5] D. Weidmann, *Technologies des textiles - 2ème édition: De la fibre à l'article*. Dunod, 2012.
- [6] P. J. Wakelyn, N. R. Bertoniere, A. D. French, D. P. Thibodeaux, B. A. Triplett, M.-A. Rousselle, W. R. Goynes Jr, J. V. Edwards, L. Hunter, and D. D. McAlister, *Cotton fiber chemistry and technology*. CRC Press, 2006.
- [7] Andrei Guitchounts, "Cotton and Chemical Fibers Outlook and Cotton's Market Share," 2016.
- [8] E. R. McCall and J. F. Jurgens, "Chemical Composition of Cotton," *Text. Res. J.*, vol. 21, no. 1, pp. 19–21, Jan. 1951.
- [9] S. Pérez and D. Samain, "Structure and Engineering of Celluloses," *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, vol. 64, pp. 25–116, Jan. 2010.
- [10] D. Klemm, B. Philipp, and P. Mischnick, "Comprehensive Cellulose Chemistry. Vols 1 & 2," *Angew. Chemie-International Ed.*, vol. 38, no. 12, p. 1824, 1999.
- [11] J. Bras, "'La cellulose dans tous ses états' Différents matériaux celluloses: Greffage chimique et apport de nouvelles fonctions," 2001.
- [12] J. W. S. Hearle, "A fringed fibril theory of structure in crystalline polymers," *J. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 117, pp. 432–435, 1958.
- [13] D. L. VanderHart and R. H. Atalla, "Studies of microstructure in native celluloses using solid-state carbon-13 NMR," *Macromolecules*, vol. 17, no. 8, pp. 1465–1472, Aug. 1984.
- [14] K. H. Gardner and J. Blackwell, "The structure of native cellulose," *Biopolymers*, vol. 13, no. 10, pp. 1975–2001, Oct. 1974.
- [15] A. Sarko and R. Muggli, "Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. III. Valonia Cellulose and Cellulose II," *Macromolecules*, vol. 7, no. 4, pp. 486–494, Jul. 1974.
- [16] E. de Morais Teixeira, A. C. Corrêa, A. Manzoli, F. de Lima Leite, C. R. de Oliveira, and L. H. C. Mattoso, "Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers," *Cellulose*, vol. 17, no. 3, pp. 595–606, Jun. 2010.

- [17] T. P. (Thomas P. Nevell and S. H. Zeronian, *Cellulose chemistry and its applications*. E. Horwood, 1985.
- [18] H. P. Fink and E. Walenta, "x-ray diffraction investigations of cellulose supramolekular structure at processing," *Pap.*, 1994.
- [19] H. A. Krässig, *Cellulose: structure, accessibility and reactivity*. Gordon and Breach Science Publ., 1993.
- [20] H. Krässig, J. Schurz, R. G. Steadman, K. Schliefer, and W. Albrecht, "Cellulose," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [21] H.-P. Fink, B. Philipp, C. Zschunke, and M. Hayn, "Structural changes of LODP cellulose in the original and mercerized state during enzymatic hydrolysis," *Acta Polym.*, vol. 43, no. 5, pp. 270–274, Oct. 1992.
- [22] M. P. Ansell and L. Y. Mwaikambo, "The structure of cotton and other plant fibres," *Handb. Text. Fibre Struct.*, pp. 62–94, Jan. 2009.
- [23] Y. Nishiyama, "Structure and properties of the cellulose microfibril," *J. Wood Sci.*, vol. 55, no. 4, pp. 241–249, Aug. 2009.
- [24] M. A. S. Azizi Samir, F. Alloin, and A. Dufresne, "Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field," *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 2, pp. 612–626, Mar. 2005.
- [25] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, and J. Bras, "Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review," *Carbohydr. Polym.*, vol. 90, no. 2, pp. 735–764, Oct. 2012.
- [26] M. M. de Souza Lima and R. Borsali, "Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 25, no. 7, pp. 771–787, Apr. 2004.
- [27] J. Sugiyama, J. Persson, and H. Chanzy, "Combined infrared and electron diffraction study of the polymorphism of native celluloses," *Macromolecules*, vol. 24, no. 9, pp. 2461–2466, Apr. 1991.
- [28] H. Yamamoto and F. Horii, "CPMAS carbon-13 NMR analysis of the crystal transformation induced for Valonia cellulose by annealing at high temperatures," *Macromolecules*, vol. 26, no. 6, pp. 1313–1317, Nov. 1993.
- [29] I. M. Saxena and R. M. Brown, "Cellulose Biosynthesis: Current Views and Evolving Concepts," *Ann. Bot.*, vol. 96, no. 1, pp. 9–21, Jul. 2005.
- [30] J. Sugiyama, T. Okano, H. Yamamoto, and F. Horii, "Transformation of Valonia cellulose crystals by an alkaline hydrothermal treatment," *Macromolecules*, vol. 23, no. 12, pp. 3196–3198, Jun. 1990.
- [31] J. Sugiyama, R. Vuong, and H. Chanzy, "Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall," *Macromolecules*, vol. 24, no. 14, pp. 4168–4175, Jul. 1991.
- [32] Y. Nishiyama, J. Sugiyama, A. Henri Chanzy, and Paul Langan, "Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I α from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction," 2003.
- [33] Y. Nishiyama, A. Paul Langan, and H. Chanzy, "Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in

- Cellulose I β from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction,” 2002.
- [34] F. J. Kolpak and J. Blackwell, “Determination of the Structure of Cellulose II,” *Macromolecules*, vol. 9, no. 2, pp. 273–278, Mar. 1976.
- [35] A. K. Roy Choudhury, “1 - Introduction to finishing BT - Principles of Textile Finishing,” in *Woodhead Publishing Series in Textiles*, Woodhead Publishing, 2017, pp. 1–19.
- [36] V. A. Dehabadi, “Novel possibilities in chemical pretreatment and finishing of cotton fabrics.” Universität Duisburg-Essen, Fakultät für Chemie, 2012.
- [37] W. D. Schindler and P. J. Hauser, “1 - Introduction to chemical finishing BT - Chemical Finishing of Textiles,” in *Woodhead Publishing Series in Textiles*, Woodhead Publishing, 2004, pp. 1–6.
- [38] P. Preša and P. Forte Tavčer, “Low water and energy saving process for cotton pretreatment,” *Text. Res. J.*, vol. 79, no. 1, pp. 76–88, 2009.
- [39] H.-K. Rouette and B. Schwager, *Encyclopedia of textile finishing*, vol. 20. Springer Germany, 2001.
- [40] C. Tomasino, *Chemistry & technology of fabric preparation & finishing*. 1992.
- [41] R. S. Harane and R. V Adivarekar, “Sustainable processes for pre-treatment of cotton fabric,” *Text. Cloth. Sustain.*, vol. 2, no. 1, p. 2, 2016.
- [42] A. Hebeish, J. I. Abd El-Thalouth, M. A. Ramadan, and M. Abdel-Hady, “Dependence of reactive prints of cotton fabrics on type and condition of the scouring system,” *J. Text. Inst.*, vol. 101, no. 12, pp. 1106–1111, Dec. 2010.
- [43] T. Tzanov, M. Calafell, G. M. Guebitz, and A. Cavaco-Paulo, “Bio-preparation of cotton fabrics,” *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 29, no. 6, pp. 357–362, 2001.
- [44] G. Buschle-Diller, X. D. Yang, and R. Yamamoto, “Enzymatic bleaching of cotton fabric with glucose oxidase,” *Text. Res. J.*, vol. 71, no. 5, pp. 388–394, 2001.
- [45] A. Cavaco-Paulo and G. Guebitz, *Textile processing with enzymes*. Elsevier, 2003.
- [46] D. Heywood, *Textile Finishing*. Society of Dyers and Colourists, 2003.
- [47] J. R. Cook and B. E. Fleischfresser, “Dimensional Changes Resulting from Pressure-decatizing of Wool Fabric,” *J. Text. Inst.*, vol. 80, no. 1, pp. 120–128, 1989.
- [48] S. L. Cluett, “Apparatus for treating fabrics.” Google Patents, 16-Jan-1934.
- [49] M. Neisius, T. Stelzig, S. Liang, and S. Gaan, “Flame retardant finishes for textiles,” *Funct. Finish. Text. Improv. Comf. Perform. Prot.*, p. 429, 2014.
- [50] B. Mahltig, “Hydrophobic and oleophobic finishes for textiles,” in *Functional Finishes for Textiles*, Elsevier, 2015, pp. 387–428.
- [51] R. Nayak and R. Padhye, “Antimicrobial finishes for textiles,” *Funct. Finish. Text. Improv. Comf. Perform.*

- Prot.*, vol. 361, 2014.
- [52] P. Bajaj, "Finishing of textile materials," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 83, no. 3, pp. 631–659, Jan. 2002.
- [53] K. Nostadt and R. Zyschka, "Softeners in the textile finishing industry," *Colourage*, vol. 44, no. 1, pp. 53–58, 1997.
- [54] W. D. Schindler and P. J. Hauser, "2 - Chemical finishing processes BT - Chemical Finishing of Textiles," in *Woodhead Publishing Series in Textiles*, Woodhead Publishing, 2004, pp. 7–28.
- [55] K. Li, J. Zhang, and J. Gong, "Wrinkle-resistant finish of foam technology for cotton fabric," *J. Ind. Text.*, vol. 43, no. 4, pp. 525–535, Jan. 2013.
- [56] R. R. Benerito, B. G. Webre, and J. B. McKelvey, "A Study of Reactions between Cotton Cellulose and Difunctional Epoxides," *Text. Res. J.*, vol. 31, no. 9, pp. 757–769, Sep. 1961.
- [57] C. Zheng, G. Chen, and Z. Qi, "Ultraviolet resistant/antiwrinkle finishing of cotton fabrics by sol-gel method," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 122, no. 3, pp. 2090–2098, Nov. 2011.
- [58] J. Jang, K.-C. Yoon, and S.-W. Ko, "Durable press finish of cotton via dual curing using UV light and heat," *Fibers Polym.*, vol. 2, no. 4, pp. 184–189, 2001.
- [59] M. M. G. Fouda, A. El Shafei, S. Sharaf, and A. Hebeish, "Microwave curing for producing cotton fabrics with easy care and antibacterial properties," *Carbohydr. Polym.*, vol. 77, no. 3, pp. 651–655, 2009.
- [60] P. Aminayi and N. Abidi, "Imparting super hydro/oleophobic properties to cotton fabric by means of molecular and nanoparticles vapor deposition methods," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 287, pp. 223–231, 2013.
- [61] Y. Lvov, G. Decher, and H. Moehwald, "Assembly, structural characterization, and thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly (vinyl sulfate) and poly (allylamine)," *Langmuir*, vol. 9, no. 2, pp. 481–486, 1993.
- [62] A. Martin, N. Tabary, L. Leclercq, J. Junthip, S. Degoutin, F. Aubert-Viard, F. Cazaux, J. Lyskawa, L. Janus, M. Bria, and B. Martel, "Multilayered textile coating based on a β -cyclodextrin polyelectrolyte for the controlled release of drugs," *Carbohydr. Polym.*, vol. 93, no. 2, pp. 718–730, Apr. 2013.
- [63] G. Decher, M. Ecker, J. Schmitt, and B. Struth, "Layer-by-layer assembled multicomposite films," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 32–39, 1998.
- [64] G. S. Buck and F. A. McCord, "Crease-Resistance and Cotton," *Text. Res. J.*, vol. 19, no. 4, pp. 216–247, Apr. 1949.
- [65] D. D. Gagliardi and I. J. Gruntfest, "Creasing and Creaseproofing of Textiles," *Text. Res. J.*, vol. 20, no. 3, pp. 180–188, Mar. 1950.
- [66] W. J. Hamburger, M. M. Platt, and H. M. Morgan, "Mechanics of Elastic Performance of Textile Materials," *Text. Res. J.*, vol. 22, no. 11, pp. 695–729, Nov. 1952.
- [67] J. L. Garden and R. Steele, "Some Theoretical Considerations of Cellulose Cross-Linking," *Text. Res. J.*, vol.

- 31, no. 2, pp. 160–171, Feb. 1961.
- [68] F. S. Perkerson, W. A. Reeves, and V. W. Tripp, "Some Studies on the Cross-Linking of Cotton Cellulose: Part I: Chemical and Physical Aspects," *Text. Res. J.*, vol. 30, no. 12, pp. 944–954, Dec. 1960.
- [69] T. F. Cooke, J. H. Dusenbury, R. H. Kienle, and E. E. Lineken, "Mechanism of imparting wrinkle recovery to cellulosic fabrics," *Text. Res. J.*, vol. 24, no. 12, pp. 1015–1036, 1954.
- [70] H. Petersen, "The chemistry of crease-resist crosslinking agent," *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, vol. 17, no. 1, pp. 7–22, Jun. 1987.
- [71] W. D. Schindler and P. J. Hauser, "5 - Easy-care and durable press finishes of cellulose BT - Chemical Finishing of Textiles," in *Woodhead Publishing Series in Textiles*, Woodhead Publishing, 2004, pp. 51–73.
- [72] F. S. Perkerson, W. A. Reeves, and V. W. Tripp, "Some Studies on the Cross-Linking of Cotton Cellulose," *Text. Res. J.*, vol. 30, no. 12, pp. 944–954, Dec. 1960.
- [73] G. C. Tesoro, "Textile Finishes," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 45, no. 5, pp. 351–353, 1968.
- [74] D. D. Gagliardi and F. B. Shippee, "Cross-Linking Reactions in Cellulosic Fibers," *Text. Res. J.*, vol. 31, no. 4, pp. 316–327, Apr. 1961.
- [75] P. Bajaj, "Finishing of textile materials," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 83, no. 3, pp. 631–659, Jan. 2002.
- [76] V. A. Dehabadi, H.-J. Buschmann, and J. S. Gutmann, "Durable press finishing of cotton fabrics: An overview," *Text. Res. J.*, vol. 83, no. 18, pp. 1974–1995, Sep. 2013.
- [77] T. Harifi and M. Montazer, "Past, present and future prospects of cotton cross-linking: New insight into nano particles," *Carbohydr. Polym.*, vol. 88, no. 4, pp. 1125–1140, 2012.
- [78] M. Lewin, *Handbook of Fiber Science and Technology Volume 2: Chemical Processing of Fibers and Fabrics--Functional Finishes*, vol. 2. CRC Press, 1984.
- [79] X. Eschalié, "French Patent 374,784 (1906)," *J. Soc. Chem. Ind*, vol. 26, p. 821, 1907.
- [80] C. McKerron, "Focuses on formaldehyde," *Chem. Week*, vol. 140, p. 15, 1987.
- [81] d'Henry A. Heck, M. Casanova, and T. B. Starr, "Formaldehyde Toxicity—New Understanding," *Crit. Rev. Toxicol.*, vol. 20, no. 6, pp. 397–426, Jan. 1990.
- [82] "Formaldehyde - Substance Information - ECHA." [Online]. Available: https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.000.002?_disssubinfo_WAR_disssubinfoportlet_backURL=https%3A%2F%2Fecha.europa.eu%2Ffr%2Finformation-on-chemicals%3Fp_p_id%3Ddisssimplesearchhomepage_WAR_dissearchportlet%26p_p_lifecycle. [Accessed: 27-Mar-2018].
- [83] U. Meyer, K. Müller, and H. Zollinger, "The Mechanism of Catalysis in the Crosslinking of Cotton with Formaldehyde," *Text. Res. J.*, vol. 46, no. 10, pp. 756–762, Oct. 1976.

- [84] A. R. Smith, "A Review of the Chemistry of Thermosetting Resins and Related Compounds and their Application to Textiles," *J. Soc. Dye. Colour.*, vol. 77, no. 9, pp. 416–434, Sep. 1961.
- [85] A. Knop and L. A. Pilato, *Phenolic resins: chemistry, applications and performance*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [86] H. John, "USP 1335834," USP 1335834, 1920.
- [87] Tootal Broadhurst Lee, "BP 291473," 1926.
- [88] T. F. Cooke, P. B. Roth, J. M. Salsbury, G. Switlyk, and W. J. van Loo, "Comparison of Wrinkle-Resistant Finishes for Cotton," *Text. Res. J.*, vol. 27, no. 2, pp. 150–165, Feb. 1957.
- [89] R. E. Wagner and E. Pacsu, "Cellulose Studies. Part XVI. The Reaction of Cellulose with Formaldehyde," *Text. Res. J.*, vol. 22, no. 1, pp. 12–20, Jan. 1952.
- [90] T. F. Cooke, J. H. Dusenbury, R. H. Kienle, and E. E. Lineken, "Mechanism of Imparting Wrinkle Recovery to Cellulosic Fabrics," *Text. Res. J.*, vol. 24, no. 12, pp. 1015–1036, Dec. 1954.
- [91] L. E. Smythe, "Urea-Formaldehyde Kinetic Studies. I. Variation in Urea Solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 6, pp. 2735–2738, Jun. 1951.
- [92] G. A. Crowe and C. C. Lynch, "Urea—Formaldehyde Kinetic Studies," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 70, no. 11, pp. 3795–3797, Nov. 1948.
- [93] L. E. Smythe, "A Kinetic Study of the Urea—Formaldehyde Reaction.," *J. Phys. Colloid Chem.*, vol. 51, no. 2, pp. 369–378, Feb. 1947.
- [94] P. B. Stam, G. S. Y. Poon, M. J. Spangler, and M. P. Underwood, "Minimum Care Cotton Fabrics," *Text. Res. J.*, vol. 26, no. 12, pp. 960–965, Dec. 1956.
- [95] A. H. Conner, "Urea-formaldehyde adhesive resins," *Polym. Mater. Encycl.*, pp. 8497–8501, 1996.
- [96] U. Meyer, K. Müller, and H. Zollinger, "Comparison of Textile Mechanical Properties of Cotton in Crosslinking with Dimethylolethyleneurea and Formaldehyde," *Text. Res. J.*, vol. 46, no. 11, pp. 813–817, Nov. 1976.
- [97] K.-S. Huang, "Studies of crosslink structures in cotton fabrics treated with dimethylol ethylene urea and monomethylol ethylene urea prepolymer mixture for wrinkle-resistant finish," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 77, no. 3, pp. 489–493, Jul. 2000.
- [98] R. L. Evans, "BP 603160," 1948.
- [99] K.-S. Huang, "Physical properties of cotton fabrics and free CH₂O content in crease-resistant finish with DMEU/MMEU prepolymer mixture," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 75, no. 3, pp. 390–395, Jan. 2000.
- [100] A. C. Nuessle, "USP 2899263," 1959.
- [101] L. Segal and J. D. Timpa, "Strength Losses and Structural Changes in Cotton Fabric Crosslinked with

- Dimethylolethyleneurea 1," *Text. Res. J.*, vol. 43, no. 4, pp. 185–194, Apr. 1973.
- [102] P. C. Mehta and J. R. Mody, "Reaction of Dimethylol Ethylene Urea with Cotton," *Text. Res. J.*, vol. 30, no. 7, pp. 532–539, Jul. 1960.
- [103] B. A. K. Andrews, J. M. Simoneaux, and R. J. Harper, "Formaldehyde release and cellulose crosslinking with N-methylol agents: A delicate balance," *Die Angew. Makromol. Chemie*, vol. 115, no. 1, pp. 115–129, Jul. 1983.
- [104] R. T. Shet and A. M. Yabani, "Crease-Recovery and Tensile-Strength Properties of Unmodified and Modified Cotton Cellulose Treated with Crosslinking Agents," *Text. Res. J.*, vol. 51, no. 11, pp. 740–744, Nov. 1981.
- [105] Y. L. Lam, C. W. Kan, and C. W. Yuen, "Wrinkle-resistant finishing with dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU) — the effect of co-catalyst," *Text. Res. J.*, vol. 81, no. 14, pp. 1419–1426, Jun. 2011.
- [106] S. L. Vail and W. C. Arney, "Reaction Mechanisms of Glyoxal-Based Durable-Press Resins with Cotton," *Text. Res. J.*, vol. 41, no. 4, pp. 336–344, Apr. 1971.
- [107] R. S. Bezwada, "Composition for adhesion of rubber to reinforcing materials." Google Patents, 18-Aug-1981.
- [108] B. Voncina, D. Bezek, and A. M. le Marechal, "Eco-friendly durable press finishing of textile interlinings," *Fibres Text. East. Eur.*, vol. 10, no. 3, pp. 68–71, 2002.
- [109] B. F. North, "Treating cellulose textile fabrics with dimethylol dihydroxyethyleneurea-polyol." Google Patents, 02-Aug-1983.
- [110] S. B. Sello, "Easy-care Finishing of Cellulosic and Cellulose-containing Textiles with Low- or Zero-formaldehyde Cross-linkers," *J. Soc. Dye. Colour.*, vol. 101, no. 3, pp. 99–105, Mar. 1985.
- [111] J. Galek, "Supplying less toxic reactants," *Text. Horizons*, vol. 10, pp. 18–20, 1990.
- [112] C. Tomasino, I. I. Taylor, and B. Maylon, "Evaluation of Formaldehyde Scavengers.," *Text. Chem. Color.*, vol. 16, no. 12, 1984.
- [113] I. Holme, "New Developments in the Chemical Finishing of Textiles," *J. Text. Inst.*, vol. 84, no. 4, pp. 520–533, Jan. 1993.
- [114] B. A. Andrews, R. J. Harper Jr, R. D. Smith, and J. W. Reed, "Lowering Formaldehyde Release with Polyols.," *Text. Chem. Color.*, vol. 12, no. 11, 1980.
- [115] J. G. Frick, "Bonding in cotton fiber from formaldehyde-free crosslinks," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 8, pp. 3467–3477, Aug. 1985.
- [116] E. J. Gonzales and J. D. Guthrie, "Crosslinking cotton cellulose with glyoxal reaction products," *Amer Dyest. Rep*, 1969.
- [117] C. M. Welch and G. Forthright Danna, "Glyoxal as a Non-Nitrogenous Formaldehyde-Free Durable-Press

- Reagent for Cotton',” *Text. Res. J.*, vol. 52, no. 2, pp. 149–157, Feb. 1982.
- [118] C. M. Welch, “Glyoxal as a Formaldehyde-Free Durable Press Reagent for Mild Curing Applications’,” *Text. Res. J.*, vol. 53, no. 3, pp. 181–186, Mar. 1983.
- [119] E. S. Lee and S. Il Kim, “Effect of glycols and catalysts on cotton fabrics treated with glyoxal,” *Fibers Polym.*, vol. 5, no. 3, pp. 230–233, Sep. 2004.
- [120] Y. H. Yu, E. S. Lee, and E. S. Bang, “A new catalyst for glyoxal durable press finish of cotton fabrics,” *Fibers Polym.*, vol. 9, no. 6, pp. 715–719, Dec. 2008.
- [121] H.-M. Choi and Y. M. Kim, “Performance improvement of nonformaldehyde wrinkle resistant finished cotton fabrics treated with dialdehydes,” *Fibers Polym.*, vol. 2, no. 4, pp. 190–195, Dec. 2001.
- [122] “Glutaral - Substance Information - ECHA.” [Online]. Available: <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.003.506>. [Accessed: 28-Mar-2018].
- [123] “Glyoxal - Substance Information - ECHA.” [Online]. Available: <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.003.160>. [Accessed: 28-Mar-2018].
- [124] S. L. Vail and C. M. Moran, “N-Methylol, N-Substituted Amides as Crosslinking Reagents for Cotton,” *Am. Dyest. Reprt*, vol. 53, pp. 282–286, 1964.
- [125] J. G. Frick and R. J. Harper, “Adducts of Glyoxal and Amides as Finishing Agents for Cotton1,” *Text. Res. J.*, vol. 51, no. 9, pp. 601–606, Sep. 1981.
- [126] D. D. Gagliardi, J. W. J. Jutras, and S. Egon, “Polyalkylated monoureins.” Google Patents, 28-Sep-1965.
- [127] Harro Petersen, Panemangalore S. Pai, Friedrich Klippel, and Friedrich Reinert, “Process for the production of formaldehyde-free finishing agents for cellulosic textiles and the use of such agents,” 18-Mar-1980.
- [128] S. L. Vail and W. C. Arney, “Reaction Mechanisms of Glyoxal-Based Durable-Press Resins with Cotton,” *Text. Res. J.*, vol. 41, no. 4, pp. 336–344, Apr. 1971.
- [129] P. Bajaj, “Ecofriendly finishes for textiles,” *Indian J. Fibre Text. Res.*, vol. 26, no. 1–2, pp. 162–186, 2001.
- [130] C. Q. Yang, W. Weishu Wei, and G. C. Lickfield, “Mechanical Strength of Durable Press Finished Cotton Fabric,” *Text. Res. J.*, vol. 70, no. 10, pp. 910–915, Oct. 2000.
- [131] S. P. Rowland, C. M. Welch, M. A. F. Brannan, and D. M. Gallagher, “Introduction of Ester Cross Links into Cotton Cellulose by a Rapid Curing Process,” *Text. Res. J.*, vol. 37, no. 11, pp. 933–941, Nov. 1967.
- [132] C. M. Welch and B. K. Andrews, “Catalysts and processes for formaldehyde-free durable press finishing of cotton textiles with polycarboxylic acids,” 11-Apr-1989.
- [133] C. M. Welch, “Tetracarboxylic Acids as Formaldehyde-Free Durable Press Finishing Agents,” *Text. Res. J.*, vol. 58, no. 8, pp. 480–486, Aug. 1988.

- [134] C. Q. Yang, "FT-IR Spectroscopy Study of the Ester Crosslinking Mechanism of Cotton Cellulose," *Text. Res. J.*, vol. 61, no. 8, pp. 433–440, Aug. 1991.
- [135] C. Q. Yang, "Effect of pH on Nonformaldehyde Durable Press Finishing of Cotton Fabric: FT-IR Spectroscopy Study," *Text. Res. J.*, vol. 63, no. 7, pp. 420–430, Jul. 1993.
- [136] C. Q. Yang and B. A. K. Andrews, "Infrared spectroscopic studies of the nonformaldehyde durable press finishing of cotton fabrics by use of polycarboxylic acids," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 43, no. 9, pp. 1609–1616, Nov. 1991.
- [137] C. Q. Yang, X. Wang, and I.-S. Kang, "Ester Crosslinking of Cotton Fabric by Polymeric Carboxylic Acids and Citric Acid," *Text. Res. J.*, vol. 67, no. 5, pp. 334–342, May 1997.
- [138] C. Q. Yang and X. Wang, "Infrared spectroscopy studies of the cyclic anhydride as the intermediate for the ester crosslinking of cotton cellulose by polycarboxylic acids. II. Comparison of different polycarboxylic acids," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 34, no. 8, pp. 1573–1580, Jun. 1996.
- [139] C. Q. Yang, "Infrared spectroscopy studies of the cyclic anhydride as the intermediate for the ester crosslinking of cotton cellulose by polycarboxylic acids. I. Identification of the cyclic anhydride intermediate," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 31, no. 5, pp. 1187–1193, Apr. 1993.
- [140] C. Q. Yang and X. Wang, "Infrared spectroscopy studies of the cyclic anhydride as the intermediate for the ester crosslinking of cotton cellulose by polycarboxylic acids. III. Molecular weight of a crosslinking agent," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 35, no. 3, pp. 557–564, Feb. 1997.
- [141] C. Q. Yang and X. Xilie Wang, "Formation of Cyclic Anhydride Intermediates and Esterification of Cotton Cellulose by Multifunctional Carboxylic Acids: An Infrared Spectroscopy Study," *Text. Res. J.*, vol. 66, no. 9, pp. 595–603, Sep. 1996.
- [142] C. Q. Yang and X. Xilie Wang, "Formation of Cyclic Anhydride Intermediates and Esterification of Cotton Cellulose by Multifunctional Carboxylic Acids: An Infrared Spectroscopy Study," *Text. Res. J.*, vol. 66, no. 9, pp. 595–603, Sep. 1996.
- [143] C. M. Welch and J. G. Peters, "Mixed Polycarboxylic Acids and Mixed Catalyst in Formaldehyde-Free Durable Press Finishing," *Text. Chem. Color.*, vol. 29, no. 3, 1997.
- [144] C. Q. Yang, "FTIR Spectroscopy Study of Ester Crosslinking of Cotton Cellulose Catalyzed by Sodium Hypophosphite," *Text. Res. J.*, vol. 71, no. 3, pp. 201–206, Mar. 2001.
- [145] B. A. Kottas Andrews, C. M. Welch, and B. J. Trask-Morell, "Efficient ester crosslink finishing for formaldehyde-free durable press cotton fabrics," *Am. Dyest. Reporter*, June, pp. 15–23, 1989.
- [146] C. Q. Yang, "Infrared spectroscopy studies of the effects of the catalyst on the ester cross-linking of cellulose by poly(carboxylic acids)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 50, no. 12, pp. 2047–2053, Dec. 1993.
- [147] E. L. Gillingham, D. M. Lewis, and B. Voncina, "An FTIR Study of Anhydride Formation on Heating Butane Tetracarboxylic Acid in the Presence of Various Catalysts," *Text. Res. J.*, vol. 69, no. 12, pp. 949–955, Dec.

1999.

- [148] B. A. K. Andrews and B. J. Trask-Morrell, "Esterification crosslink finishing of cotton fabric with tricarboxylic acids," *Am. Dyest. Report.*, vol. 80, no. 7, pp. 26–31, 1991.
- [149] B. J. Trask-Morrell and B. A. K. Andrews, "Thermoanalytical Ranking of Catalysts for Use with Polycarboxylic Acids as Durable Press Reactants," *Text. Res. J.*, vol. 62, no. 3, pp. 144–150, Mar. 1992.
- [150] C. M. Welch, "Formaldehyde-free durable-press finishes," *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, vol. 22, no. 1, pp. 32–41, Jun. 1992.
- [151] H.-M. Choi, C. M. Welch, and N. Morris, "Nonphosphorus Catalysts for Formaldehyde-Free DP Finishing of Cotton with 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid," *Text. Res. J.*, vol. 63, no. 11, pp. 650–657, Nov. 1993.
- [152] C. Q. Yang, W. Weishu Wei, and G. C. Lickfield, "Mechanical Strength of Durable Press Finished Cotton Fabric," *Text. Res. J.*, vol. 70, no. 2, pp. 143–147, Feb. 2000.
- [153] I.-S. Kang, C. Q. Yang, W. Weishu Wei, and G. C. Lickfield, "Mechanical Strength of Durable Press Finished Cotton Fabrics," *Text. Res. J.*, vol. 68, no. 11, pp. 865–870, Nov. 1998.
- [154] C. M. Welch, "Formaldehyde-free durable-press finishes," *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, vol. 22, no. 1, pp. 32–41, Jun. 1992.
- [155] B. A. K. Andrews, E. J. Blanchard, and R. M. Reinhardt, "Fabric Whiteness Retention in Durable Press Finishing with Citric Acid," *Text. Chem. Color.*, vol. 25, no. 3, 1993.
- [156] Y. Yun Lu and C. Q. Yang, "Fabric Yellowing Caused by Citric Acid as a Crosslinking Agent for Cotton," *Text. Res. J.*, vol. 69, no. 9, pp. 685–690, Sep. 1999.
- [157] N. A. Ibrahim, M. H. Abo-Shosha, E. I. Elnagdy, and M. A. Gaffar, "Eco-friendly durable press finishing of cellulose-containing fabrics," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 84, no. 12, pp. 2243–2253, Jun. 2002.
- [158] C. Q. Yang, L. Lan Xu, S. Shiqi Li, and Y. Yanqiu Jiang, "Nonformaldehyde Durable Press Finishing of Cotton Fabrics by Combining Citric Acid with Polymers of Maleic Acid," *Text. Res. J.*, vol. 68, no. 6, pp. 457–464, Jun. 1998.
- [159] C. Q. Yang, X. Wang, and I.-S. Kang, "Ester Crosslinking of Cotton Fabric by Polymeric Carboxylic Acids and Citric Acid," *Text. Res. J.*, vol. 67, no. 5, pp. 334–342, May 1997.
- [160] H. Peng, C. Q. Yang, and S. Wang, "Nonformaldehyde durable press finishing of cotton fabrics using the combination of maleic acid and sodium hypophosphite," *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, no. 1, pp. 491–499, Jan. 2012.
- [161] B.-H. Kim, J. Jang, and S.-W. Ko, "Durable press finish of cotton fabric using malic acid as a crosslinker," *Fibers Polym.*, vol. 1, no. 2, pp. 116–121, Jun. 2000.
- [162] V. Ameri Dehabadi, H.-J. Buschmann, and J. S. Gutmann, "Study of easy care and biostatic properties of finished cotton fabric with polyamino carboxylic acids," *J. Text. Inst.*, vol. 104, no. 4, pp. 414–418, Apr.

2013.

- [163] V. A. Dehabadi, H.-J. Buschmann, and J. S. Gutmann, "Durable press finishing of cotton fabrics with polyamino carboxylic acids," *Carbohydr. Polym.*, vol. 89, no. 2, pp. 558–563, Jun. 2012.
- [164] E. I. Ko, "Sol-Gel Process," in *Preparation of Solid Catalysts*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, pp. 85–98.
- [165] J. A. Crayston, "Sol-gel," in *Comprehensive Coordination Chemistry II, vol 1*, J. A. McCleverty and T. J. Meyer, Eds. Elsevier (incl. Pergamon), 2003, pp. 711–730.
- [166] P. AUDEBERT and F. MIOMANDRE, "Procédé sol-gel de polymérisation," *Ref TIP452WEB - "Opérations unitaires. Génie la réaction Chim.*, Dec. 2005.
- [167] C. Schramm, W. H. Binder, and R. Tessadri, "Durable Press Finishing of Cotton Fabric with 1,2,3,4-Butanetetra-carboxylic Acid and TEOS/GPTMS," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 29, no. 3, pp. 155–165, Mar. 2004.
- [168] K.-S. Huang, K.-L. Yang, S.-J. Lin, and W.-T. Lian, "Antiwrinkle treatment of cotton fabric with a mixed sol of TEOS-TTB/DMDHEU," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 106, no. 4, pp. 2559–2564, Nov. 2007.
- [169] K.-S. Huang, M.-C. Hwang, J.-S. Chen, S.-J. Lin, and S.-P. Wang, "Application of mixed gel solution in the anti-wrinkle finishing of cotton fabrics," *J. Text. Inst.*, vol. 98, no. 2, pp. 169–176, Jan. 2007.
- [170] K. S. Huang, Y. H. Nien, K. C. Hsiao, and Y. S. Chang, "Application of DMEU/SiO₂ gel solution in the antiwrinkle finishing of cotton fabrics," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, no. 5, pp. 4136–4143, Dec. 2006.
- [171] C. WANG and L. CHEN, "SURFACE TREATMENT OF ANTI-CREASE FINISHED COTTON FABRIC BASED ON SOL-GEL TECHNOLOGY," *Surf. Rev. Lett.*, vol. 16, no. 05, pp. 715–721, Oct. 2009.
- [172] C. Schramm, B. Rinderer, and R. Tessadri, "Non-formaldehyde, crease resistant agent for cotton fabrics based on an organic-inorganic hybrid material," *Carbohydr. Polym.*, vol. 105, pp. 81–89, May 2014.
- [173] C. Schramm and B. Rinderer, "Non-formaldehyde, crease-resistant modification of cellulosic material by means of an organotrialkoxysilane and metal alkoxides," *Cellulose*, vol. 22, no. 4, pp. 2811–2824, Aug. 2015.
- [174] N. O. Camlibel and B. Arik, "Sol-Gel Applications in Textile Finishing Processes," in *Recent Applications in Sol-Gel Synthesis*, InTech, 2017.
- [175] C. W. Schroeder and F. E. Condo, "Epoxy Resins in the Crease Proofing of Cotton," *Text. Res. J.*, vol. 27, no. 2, pp. 135–145, Feb. 1957.
- [176] J. B. McKelvey, B. G. Webre, and E. Klein, "Reaction of Epoxides with Cotton Cellulose in the Presence of Sodium Hydroxide," *Text. Res. J.*, vol. 29, no. 11, pp. 918–925, Nov. 1959.
- [177] R. R. Benerito, B. G. Webre, and J. B. McKelvey, "A Study of Reactions between Cotton Cellulose and Difunctional Epoxides," *Text. Res. J.*, vol. 31, no. 9, pp. 757–769, Sep. 1961.

- [178] J. B. McKelvey, R. R. Benerito, B. G. Webre, and R. J. Berni, "The cellulose–butadiene diepoxide reaction and its effect on the crease resistance of cotton," *J. Polym. Sci.*, vol. 51, no. 155, pp. 209–230, May 1961.
- [179] J. B. McKelvey, R. R. Benerito, and R. J. Berni, "Cellulose-d,l-butadiene diepoxide reactions catalyzed by Lewis acids," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 191–205, Jan. 1965.
- [180] R. R. Benerito, B. G. Webre, and J. B. McKelvey, "A Study of Reactions between Cotton Cellulose and Difunctional Epoxides," *Text. Res. J.*, vol. 31, no. 9, pp. 757–769, Sep. 1961.
- [181] E. W. Jones and J. A. Rayburn, "Crosslinking of cotton cellulose with diglycidyl ether," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 5, no. 18, pp. 714–720, Nov. 1961.
- [182] J. Galligan, A. M. Sookne, J. T. Adams, H. Guest, and G. H. Lourigan, "New Developments in Epoxide Wash-Wear Finishes for Cotton," *Text. Res. J.*, vol. 30, no. 3, pp. 208–222, Mar. 1960.
- [183] E. W. Jones and J. A. Rayburn, "Crosslinking of cotton cellulose with diglycidyl ether," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 5, no. 18, pp. 714–720, Nov. 1961.
- [184] K. Yamamoto, "Crease-Resistance Treatments of Cotton Fabrics with Non-Formaldehyde Crosslinking Agents," *Text. Res. J.*, vol. 52, no. 6, pp. 357–362, Jun. 1982.
- [185] R. M. Reinhardt, R. M. H. Kullman, H. B. Moore, and J. D. Reid, "The Use of Coreactant Curing Agents with a Diepoxide to Impart Wrinkle Resistance to Cotton Fabrics," *Text. Res. J.*, vol. 31, no. 11, pp. 941–950, Nov. 1961.
- [186] P. J. Hauser, C. B. Smith, and M. M. Hashem, "IONIC CROSSLINKING OF COTTON," *Res. J. Text. Appar.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–7, Feb. 2003.
- [187] R. Refai, M. Hashem, and A. Hebeish, "Inducing Durable Press in Ionically Crosslinked Cotton Fabric," *Res. J. Text. Appar.*, vol. 9, no. 2, pp. 47–63, May 2005.
- [188] M. Hashem, R. Refaie, and A. Hebeish, "Crosslinking of partially carboxymethylated cotton fabric via cationization," *J. Clean. Prod.*, vol. 13, no. 9, pp. 947–954, Jul. 2005.
- [189] M. Hashem, P. Hauser, and B. Smith, "Wrinkle Recovery for Cellulosic Fabric by Means of Ionic Crosslinking," *Text. Res. J.*, vol. 73, no. 9, pp. 762–766, Sep. 2003.
- [190] U. K. Sahin, N. C. Gursoy, P. Hauser, and B. Smith, "Optimization of Ionic Crosslinking Process: An Alternative to Conventional Durable Press Finishing," *Text. Res. J.*, vol. 79, no. 8, pp. 744–752, May 2009.
- [191] M. Hashem, R. Refaie, and A. Hebeish, "Crosslinking of partially carboxymethylated cotton fabric via cationization," *J. Clean. Prod.*, vol. 13, pp. 947–954, 2005.
- [192] A. Hebeish, M. Hashem, A. Abdel-Rahman, and Z. H. El-Hilw, "Improving easy care nonformaldehyde finishing performance using polycarboxylic acids via pre-cationization of cotton fabric," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, no. 4, pp. 2697–2704, May 2006.
- [193] M. Hashem, N. A. Ibrahim, A. El-Shafei, R. Refaie, and P. Hauser, "An eco-friendly – novel approach for

- attaining wrinkle – free/soft-hand cotton fabric,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 78, no. 4, pp. 690–703, Nov. 2009.
- [194] K. F. El-tahlawy, M. A. El-bendary, A. G. Elhendawy, and S. M. Hudson, “The antimicrobial activity of cotton fabrics treated with different crosslinking agents and chitosan,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 60, no. 4, pp. 421–430, Jun. 2005.
- [195] A. Hebeish, F. A. Abdel-Mohdy, M. M. G. Fouda, Z. Elsaid, S. Essam, G. H. Tammam, and E. A. Drees, “Green synthesis of easy care and antimicrobial cotton fabrics,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 86, no. 4, pp. 1684–1691, Oct. 2011.
- [196] M. M. G. Fouda, A. El Shafei, S. Sharaf, and A. Hebeish, “Microwave curing for producing cotton fabrics with easy care and antibacterial properties,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 77, no. 3, pp. 651–655, Jul. 2009.
- [197] S. Kittinaovarat, P. Kantuptim, and T. Singhaboonponp, “Wrinkle resistant properties and antibacterial efficacy of cotton fabrics treated with glyoxal system and with combination of glyoxal and chitosan system,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, no. 2, pp. 1372–1377, Apr. 2006.
- [198] M. D. Teli, J. Sheikh, and P. Bhavsar, “Multifunctional finishing of cotton using chitosan extracted from bio-waste,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 54, pp. 125–130, Mar. 2013.
- [199] M. Orhan, D. Kut, and C. Gunesoglu, “Improving the antibacterial activity of cotton fabrics finished with triclosan by the use of 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid and citric acid,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 111, no. 3, pp. 1344–1352, Feb. 2009.
- [200] R. Li, M. Sun, Z. Jiang, X. Ren, and T. S. Huang, “N-halamine-bonded cotton fabric with antimicrobial and easy-care properties,” *Fibers Polym.*, vol. 15, no. 2, pp. 234–240, Feb. 2014.
- [201] A. R. Horrocks, B. K. Kandola, P. J. Davies, S. Zhang, and S. A. Padbury, “Developments in flame retardant textiles – a review,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 88, no. 1, pp. 3–12, Apr. 2005.
- [202] E. D. Weil and S. V. Levchik, “Flame Retardants in Commercial Use or Development for Textiles,” *J. Fire Sci.*, vol. 26, no. 3, pp. 243–281, May 2008.
- [203] F. Uddin, “Recent development in combining flame-retardant and easy-care finishing for cotton,” *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 47, pp. 469–477, 2013.
- [204] C. Q. Yang and X. Qiu, “Flame-retardant finishing of cotton fleece fabric: part I. The use of a hydroxy-functional organophosphorus oligomer and dimethyloldihydroxyethyleneurea,” *Fire Mater.*, vol. 31, no. 1, pp. 67–81, Jan. 2007.
- [205] X. Cheng and C. Q. Yang, “Flame Retardant Finishing of Cotton Fleece Fabric: Part VI. The Combination of a Hydroxyl-Functional Organophosphorus Oligomer and 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid,” *J. Fire Sci.*, vol. 27, no. 6, pp. 583–600, Nov. 2009.
- [206] W. Wu and C. Q. Yang, “Comparison of DMDHEU and Melamine-Formaldehyde as the Binding Agents for a Hydroxy-Functional Organophosphorus Flame Retarding Agent on Cotton,” *J. Fire Sci.*, vol. 22, no. 2,

pp. 125–142, Mar. 2004.

- [207] X. Wu, C. Q. Yang, and Q. He, “Flame retardant finishing of cotton fleece: part VII. Polycarboxylic acids with different numbers of functional group,” *Cellulose*, vol. 17, no. 4, pp. 859–870, Aug. 2010.
- [208] X. Wu and C. Q. Yang, “Flame Retardant Finishing of Cotton Fleece Fabric: Part IV-Bifunctional Carboxylic Acids,” *J. Fire Sci.*, vol. 27, no. 5, pp. 431–446, Sep. 2009.
- [209] X. Xialing Wu and C. Q. Yang, “Flame Retardant Finishing of Cotton Fleece Fabric: Part III — The Combination of Maleic Acid and Sodium Hypophosphite,” *J. Fire Sci.*, vol. 26, no. 4, pp. 351–368, Jul. 2008.
- [210] W. Xu and T. Shyr, “Applying a Nonformaldehyde Crosslinking Agent to Improve the Washing Durability of Fabric Water Repellency,” *Text. Res. J.*, vol. 71, no. 9, pp. 751–754, Sep. 2001.
- [211] H. Hui Shao, J.-Y. Sun, W.-D. Meng, and F.-L. Qing, “Water and Oil Repellent and Durable Press Finishes for Cotton Based on a Perfluoroalkyl-Containing Multi-Epoxy Compound and Citric Acid,” *Text. Res. J.*, vol. 74, no. 10, pp. 851–855, Oct. 2004.
- [212] M. Mohsin, C. M. Carr, and M. Rigout, “Novel one bath application of oil and water repellent finish with environment friendly cross-linker for cotton,” *Fibers Polym.*, vol. 14, no. 5, pp. 724–728, May 2013.
- [213] N. Abidi, E. Hequet, and S. Tarimala, “Functionalization of Cotton Fabric with Vinyltrimethoxysilane,” *Text. Res. J.*, vol. 77, no. 9, pp. 668–674, Sep. 2007.

**Chapitre II : Contribution à la
compréhension du milieu réactionnel
complexe « Époxyde-eau-alcool »**

Table des matières

| | |
|--|------------|
| CHAPITRE II : CONTRIBUTION A LA COMPREHENSION DU MILIEU REACTIONNEL COMPLEXE | |
| « ÉPOXYDE-EAU-ALCOOL » | 95 |
| | |
| INTRODUCTION | 99 |
| | |
| I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA CHIMIE DES EPOXYDES | 101 |
| 1) Étude de l'ouverture des cycles époxyde par l'eau..... | 101 |
| i. Mécanisme de l'hydrolyse d'un cycle époxyde en milieu acide | 101 |
| ii. Cinétique de l'hydrolyse | 103 |
| 2) Étude de l'ouverture des cycles époxyde par des alcools | 104 |
| 3) Étude de la polymérisation cationique des époxydes..... | 107 |
| i. L'étape d'amorçage de la polymérisation cationique des époxydes | 107 |
| ii. L'étape de propagation de la polymérisation cationique des époxydes..... | 108 |
| | |
| II. CHOIX ET CARACTERISATION DES REACTIFS UTILISES..... | 112 |
| 1) Choix des réactifs | 112 |
| 2) Caractérisation des époxydes pour le développement de traitement « easy-care »..... | 113 |
| i. Caractérisation du diglycidyle éther d'isosorbide..... | 113 |
| ii. Caractérisation du diglycidyle éther de poly(éthylène glycol)..... | 118 |
| 3) Caractérisation des époxydes pour les réactions modèles | 121 |
| 4) Caractérisation des alcools pour les réactions modèles..... | 123 |
| | |
| III. PREMIERS ESSAIS SUR SUBSTRATS PAPIER WHATMAN A PARTIR DES CONDITIONS DE LA LITTERATURE..... | 127 |
| | |
| IV. ÉTUDE DE L'OUVERTURE DE CYCLE DES EPOXYDES SELON DIFFERENTES REACTIONS MODELES | 130 |
| 1) Étude de la réactivité des fonctions époxyde en milieu aqueux en présence de $Zn(BF_4)_2$ | 130 |
| i. Stabilité des fonctions époxyde dans différentes formulations aqueuses | 131 |
| Suivi de l'hydrolyse à température ambiante | 132 |
| Suivi de l'hydrolyse à 140°C | 134 |
| ii. Évaluation de l'influence de l'eau dans le cas d'un système réactif « époxyde monofonctionnel + eau + catalyseur » | 135 |
| 2) Étude de la réaction époxyde-alcool en milieu aqueux et en présence de $Zn(BF_4)_2$ | 139 |
| iii. Utilisation du méthoxy de Poly(éthylène glycol) | 140 |
| iv. Utilisation du Méthyl-Glucose | 148 |
| | |
| V. PERSPECTIVES : RECHERCHE DE NOUVEAUX CATALYSEURS | 156 |

| | |
|--|-----|
| 1) Évaluation du greffage d'un composé époxyde sur substrat cellulosique en présence de $Zn(BF_4)_2$ | 156 |
| 2) Recherche de nouveaux catalyseurs..... | 161 |
| CONCLUSIONS..... | 165 |
| RÉFÉRENCES..... | 167 |

Introduction

Le projet NOFORMOL a pour principal objectif de développer un traitement dit « easy-care » afin de substituer ceux utilisés actuellement de manière industrielle. Les traitements actuels emploient des agents réactifs issus d'une fonctionnalisation par le formaldéhyde (agents réactifs comportant des fonctions N-Méthylol) [1], [2]. Ces composés libèrent du formaldéhyde, produit CMR, lors de leurs applications et de l'utilisation des tissus modifiés [3], [4].

Le chapitre précédent relate que des propriétés « easy-care » (propriétés défroissables et stabilité dimensionnelle) peuvent être apportées à un substrat cellulosique par la réticulation des chaînes de cellulose dans les parties amorphes des microfibrilles ou, plus possiblement, entre les microfibrilles [4]–[7]. Nous avons choisi d'étudier la réticulation par des dérivés époxyde dans le cadre de cette thèse. Ces composés peuvent réagir avec les fonctions hydroxyle de la cellulose par étherification. L'usage de composés multifonctionnels permet alors la réticulation des chaînes [8]. Ainsi, Jones et *al* ont expérimenté le dépôt de diglycidyle ether (DGE) en milieu aqueux sur un tissu coton en présence de différents catalyseurs (notamment la soude et le tétrafluoroborate de zinc) [9]. L'application d'un composé époxyde en présence d'un catalyseur acide (le $Zn(BF_4)_2$) apporte de meilleures propriétés défroissables que sous catalyse basique. C'est pourquoi, notre choix s'est porté sur l'utilisation de composés époxydes au moins bifonctionnels sous l'action du tétrafluoroborate de zinc ($Zn(BF_4)_2$) pour les travaux réalisés lors de cette thèse.

D'après les études bibliographiques, différentes réactions peuvent intervenir lors du traitement d'un substrat cellulosique par des composés époxydes en milieu aqueux sous catalyse acide. La réaction attendue et souhaitée est l'étherification des fonctions hydroxyle du substrat cellulosique dans le but de réticuler les différentes chaînes de cellulose et ainsi améliorer les propriétés défroissables. Cependant, des réactions secondaires peuvent subvenir, comme l'hydrolyse des fonctions époxyde (ouverture des cycles époxyde par l'eau sous l'action du catalyseur) ou l'homopolymérisation (réaction d'un composé époxyde avec un autre composé époxyde). Les températures et temps de traitement utilisés (temps court et température élevées) dans l'industrie du textile sont complètement différents de ceux utilisés en chimie organique ou en chimie des polymères. De telles réactions effectuées à des températures si élevées et des temps si courts n'ont été que très peu développées dans la littérature.

Ainsi, le milieu réactionnel « époxyde + $Zn(BF_4)_2$ + substrat cellulosique + H_2O » semble être complexe à étudier. Ce chapitre a donc pour but d'apporter une contribution à la compréhension de la réactivité de ce milieu réactionnel.

La première partie de ce chapitre consiste en une présentation bibliographique des différentes réactions mises en jeu lors du traitement d'un substrat cellulosique par une formulation aqueuse époxyde + $Zn(BF_4)_2$. L'hydrolyse des fonctions époxyde est d'abord décrite (en milieu acide). La réaction époxy-

alcool, et plus particulièrement en milieux aqueux, est ensuite expliquée. Enfin, l'homopolymérisation des composés époxyde par voie ionique (précisément par voie cationique) est présentée.

Les différents réactifs utilisés dans les travaux présentés dans ce manuscrit sont identifiés et caractérisés dans la deuxième partie de ce chapitre.

La troisième partie décrit les essais de dépôt d'un traitement époxyde + $Zn(BF_4)_2$ sur un substrat modèle : le papier whatmann. Ces expériences apportent une preuve de concept à la stratégie adoptée.

La compréhension des différentes réactions possibles lors du traitement d'un substrat cellulosique par une formulation aqueuse (époxyde + $Zn(BF_4)_2$) est abordée dans la quatrième partie. Dans un premier temps, le comportement des composés époxyde en présence d'eau et de catalyseur, uniquement, est analysé. L'impact de l'ajout de différents alcools est ensuite évalué à travers différentes réactions modèles.

Une ouverture sur la recherche de nouveaux catalyseurs (méthodologie développée et principaux résultats) est proposée afin de clôturer ce chapitre.

I. Étude bibliographique de la chimie des époxydes

L'apport de propriétés défroissables à un substrat cellulosique, par l'utilisation d'un composé époxyde, peut être assuré, théoriquement, par la réticulation des chaînes de cellulose via des réactions époxyde-alcool[8], [10]. L'utilisation de composés époxyde doit être couplée à celle d'un catalyseur. D'après la littérature, le tétrafluoroborate de zinc permet d'obtenir les meilleures propriétés défroissables, et donc, paraît être le catalyseur le plus intéressant pour cette application. Cependant, en milieu aqueux, des réactions secondaires, autres que l'éthérification des fonctions hydroxyle de la cellulose, peuvent être observées :

- L'eau n'agit pas seulement comme solvant mais aussi comme réactif. Par son caractère nucléophile, elle peut réagir avec les composés époxyde activé pour former des diols
- En présence d'espèces ioniques (ici issues de la présence de $Zn(BF_4)_2$), les composés époxyde sont susceptibles de réagir sur eux-mêmes par homopolymérisation. Les étapes d'amorçage et de propagation de la polymérisation cationique des époxydes sont abordées. L'impact de l'ajout d'eau et/ou d'alcool lors de la propagation est aussi évalué.

Le tétrafluoroborate de zinc étant un catalyseur de type acide de Lewis, nous nous intéressons principalement au comportement des fonctions époxyde en milieux aqueux acide dans cette étude bibliographique.

1) Étude de l'ouverture des cycles époxyde par l'eau

i. Mécanisme de l'hydrolyse d'un cycle époxyde en milieu acide

L'hydrolyse des fonctions époxyde, en condition acide, a été particulièrement étudiée par Long et Pritchard.[11]–[14] Elle peut se faire selon deux mécanismes : A_1/SN_1 ou A_2/SN_2 présentés en Figure 42 [15]. Le mécanisme A_1 est caractérisé par une protonation rapide du cycle époxyde suivie par la création d'un carbocation qui réagit avec l'eau. Dans le mécanisme A_2 , il y a réaction avec l'eau après protonation et formation d'un état de transition qui conduit, à la suite d'un réarrangement, à un diol. De ce fait, la cinétique de réaction est plus lente. D'après Ziifl, le mécanisme A_2 semble nécessaire pour la réaction d'éthérification où une fonction alcool peut alors entrer en compétition avec l'eau dans la formation de l'état de transition [16].

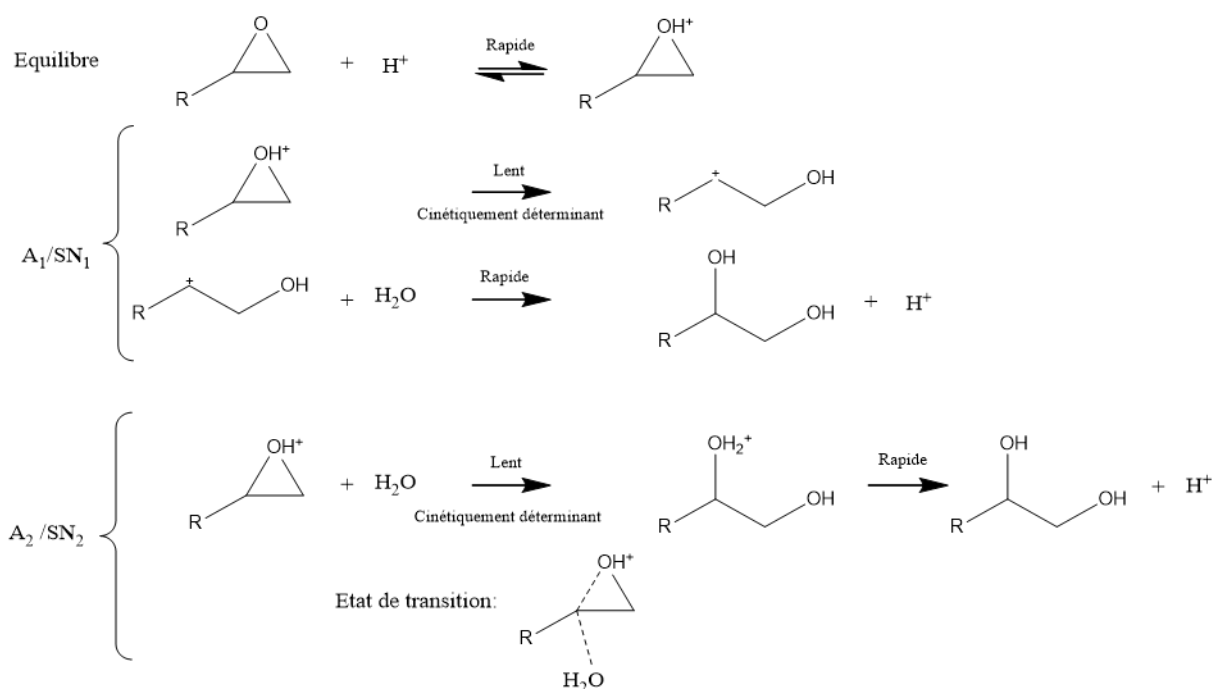


Figure 42 Hydrolyse en milieu acide des fonctions \u00e9poxyde selon un m\u00e9canisme A1/SN1 ou A2/SN2

D\u00e8s les ann\u00e9es 1950, de nombreuses \u00e9tudes sur l'hydrolyse de diff\u00e9rents mono-\u00e9poxydes (oxyde de styr\u00e8ne, oxyde d'alc\u00e8ne comme l'oxyde d'\u00e9thyl\u00e8ne) en milieux acides (diff\u00e9rents pH r\u00e9gul\u00e9s par le HCl ont \u00e9t\u00e9 exp\u00e9riment\u00e9s) ont \u00e9t\u00e9 men\u00e9es afin de d\u00e9gager le m\u00e9canisme dominant. Dans ce sens, diff\u00e9rents param\u00e8tres ont \u00e9t\u00e9 \u00e9valu\u00e9s comme le rapport des constantes de vitesse de r\u00e9action dans le D₂O et dans le H₂O, la corr\u00e9lation avec la fonction H₀ (fonction d'acidit\u00e9 de Zucker-Hamet), la variation de masse apr\u00e8s r\u00e9action dans le H₂O¹⁸ (analys\u00e9e par spectrom\u00e9trie de masse) ou le volume d'activation de la r\u00e9action. Le param\u00e8tre le plus \u00e9tudi\u00e9 est la variation d'entropie lors de la r\u00e9action. Il semble qu'une variation d'entropie n\u00e9gative soit associ\u00e9e au m\u00e9canisme pr\u00e9f\u00e9rentiel SN₁ et une positive au m\u00e9canisme SN₂. Ce postulat est associ\u00e9 \u00e0 un \u00e9tat de transition plus ordonn\u00e9 pour un m\u00e9canisme SN₂ que pour un m\u00e9canisme SN₁.

Les auteurs comme Long, Pritchard ou Koskikallio ont longtemps d\u00e9battu, en vain, afin de trouver lequel des deux m\u00e9canismes d'hydrolyse des fonctions \u00e9poxyde en milieu acide domine [17]. Pritchard et Siddiqui ont aussi propos\u00e9 la possibilit\u00e9 d'un nouveau type de m\u00e9canisme \u00e0 la fronti\u00e8re entre les deux m\u00e9canismes pr\u00e9c\u00e9dents sans pour autant le pr\u00e9ciser [18].

D'autres auteurs comme Schalegar ou Whalley ont \u00e9mis l'hypoth\u00e8se d'un changement de m\u00e9canisme selon les conditions exp\u00e9rimentales pour un m\u00eame compos\u00e9 [17]. Ziifl\u00e9 a notamment prouv\u00e9 ce changement de m\u00e9canisme en modifiant le pH du milieu r\u00e9actionnel dans le cas d'une \u00e9tude du di\u00e9poxyde de butadi\u00e8ne en pr\u00e9sence de HBF₄ [19]. Ainsi, les conclusions donn\u00e9es dans la litt\u00e9rature d\u00e9pendent de la nature de l'\u00e9poxyde utilis\u00e9e mais aussi des conditions d'\u00e9tudes (pH) et donc, aucune conclusion g\u00e9n\u00e9rale ne peut \u00eatre faite sur le m\u00e9canisme.

ii. Cinétique de l'hydrolyse

La cinétique d'hydrolyse des fonctions époxyde est présentée comme pH dépendant. Long et Pritchard ont montré qu'il existait trois domaines de variation de la constante de vitesse d'hydrolyse en fonction du pH dans le cas de l'oxyde d'isobutène (Figure 43) [13]. L'hydrolyse est de plus en plus rapide pour des pH inférieurs à 6 et supérieurs à 12. Entre ces deux valeurs limites, la cinétique de réaction est indépendante du pH.

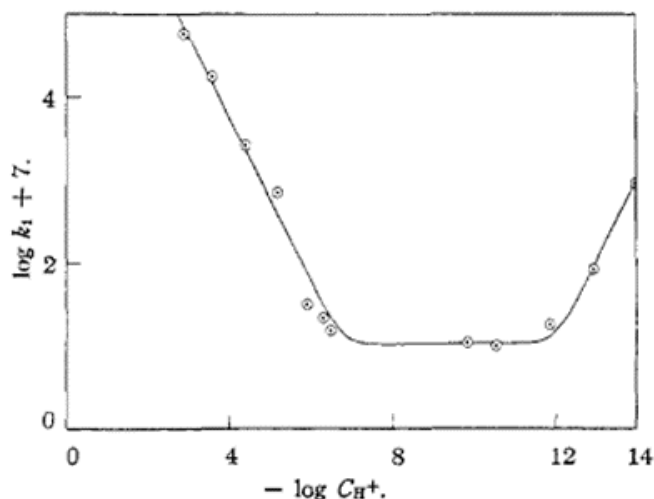


Figure 43 Variation de la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse selon le pH dans le cas de l'oxyde d'isobutylène[13]

Benerito, Ziifle et Berni ont publié une série d'articles sur la cinétique d'hydrolyse d'époxyde bifonctionnels (diépoxyde de butadiène, diglycidyl éther de 1,4 butanediol, ...) en présence de HBF_4 ou $Zn(BF_4)_2$ [19]–[21]. Selon les auteurs, l'hydrolyse des deux fonctions époxyde se fait successivement et selon deux constantes de réactions différentes. Ainsi, dans le cas du diépoxyde de butadiène en présence de HBF_4 , les constantes de vitesses sont égales à $3,6$ et $1,3 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$ pour un pH de 3,62 à 40°C . Elles augmentent à $36,0$ et $58,0 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$ pour un pH de 2,65 (même température), et atteignent $368,0$ et $560,0 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$ lorsque le pH diminue à 1,65. Les auteurs ont aussi décrit que l'hydrolyse des fonctions oxirane était accélérée lors de l'augmentation de la température d'étude.

Des travaux sur l'hydrolyse du diglycidyle éther de poly(éthylène glycol) dans différents milieux et à différentes températures ont été menés au laboratoire (IMP@INSA) précédemment à nos travaux [22]. L'hydrolyse des fonctions époxyde a été suivie par analyse RMN ^1H dans de nombreux milieux aqueux et organiques. D'après ces travaux, le PEGDE est stable en milieu aqueux à température ambiante pour des pH neutres et faiblement basiques ($\text{pH} < 12$, milieu tamponné). Les fonctions oxirane du PEGDE s'hydrolysent rapidement pour des pH très basiques ($\text{pH} > 12$) et en condition très acide (1M en HCl). Enfin, la température accélère fortement la vitesse d'hydrolyse dans tous les milieux. Toutes ces conclusions sont en accord avec les données de la littérature.

2) Étude de l'ouverture des cycles époxyde par des alcools

La réaction entre une fonction époxyde et une fonction alcool a été particulièrement étudiée depuis les années 50, en masse (époxy dans une solution d'alcool mais sans solvant) [23], [24] ou en présence d'un solvant organique (Dichlorométhane, THF, DMSO, ...) [25], [26].

Tout comme pour l'hydrolyse des fonctions époxyde, la réaction entre un alcool et un oxirane est une réaction de substitution pouvant se faire selon un mécanisme SN_1 ou SN_2 [15]. Elle conduit à un mélange de produits isomères résultant de la création d'une liaison éther et de la formation d'un alcool primaire (selon la règle de Markovnikov, A) ou secondaire (selon la règle anti-Markovnikov, B) (Figure 44) [15], [27]. La consommation d'une fonction hydroxyle lors de l'éthérisation entraîne la formation d'une autre fonction hydroxyle, ainsi la concentration en fonction alcool reste constante tout au long de la réaction.

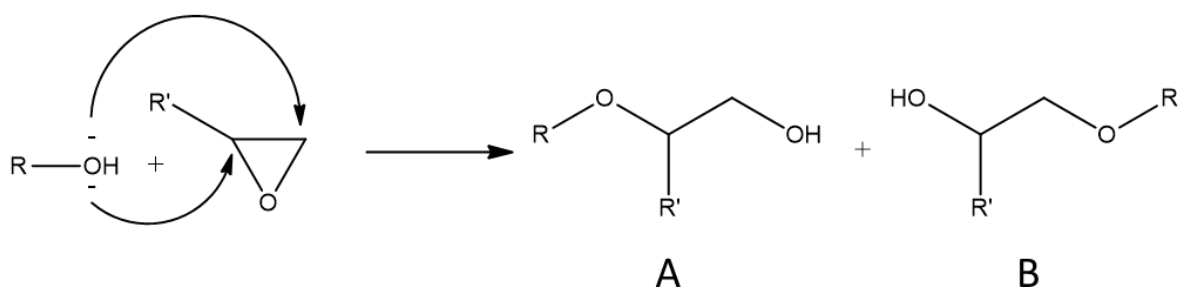


Figure 44 Réaction entre un alcool et un époxyde et formation de deux isomères

La vitesse de cette réaction dépend de la nature des alcools et de celle des composés époxyde. Pour un même époxyde, la réactivité la plus élevée est obtenue avec le phénol. D'après les auteurs, la réactivité suit l'ordre suivant : alcool primaire > alcool secondaire > alcool tertiaire.[27] Cette réaction doit être catalysée par des catalyseurs basiques : la potasse (KOH), la soude (NaOH), amines tertiaires ...[25], [27], [28] ou acides : acide de Lewis (comme le $SnCl_4$), complexes à base de BF_3 , triflates ou encore acide perchlorique ou sulfurique. [23], [24], [26], [28]–[35] Des états de transitions sont suggérés lors de l'utilisation de catalyseurs métalliques (formations de complexe entre le cycle oxirane et le métal).

La réaction époxyde-alcool en milieu aqueux a été particulièrement décrite ces dernières décennies afin de fonctionnaliser et/ou de réticuler des polysaccharides ou des polymères hydrosolubles tels que l'alcool polyvinylique (PVA) ou le dextrane pour ne citer qu'eux. Dans la majorité des études c'est la catalyse basique (NaOH, amines tel que la triéthylamine ou la Diméthylaminopyridine, DMAP) qui est utilisée. [36]–[39] Les temps de réaction sont supérieurs à 1h et les températures de réaction inférieures à $100^\circ C$ (en général fixée à $25^\circ C$).

Quelques études ont décrit la réaction entre des polymères comportant des fonctions hydroxyle et des époxydes sous catalyse acide. Ainsi, Reis et *al* ont étudié la réaction entre le méthacrylate de glycidyle (GMA) et le PVA en milieu aqueux acide (en présence de HCl, pH=3,5) et basique (en présence de NaOH, pH=10,5) [40]. Les auteurs ont montré, par analyse RMN, que la fonctionnalisation du PVA par le GMA est possible en milieu aqueux acide et que deux isomères (le 3-méthacryloyl-1-glycéryl éther de PVA et le 3-méthacryloyl-2-glycéryl éther de PVA) sont formés (Figure 45 a). En milieux basique, la fonctionnalisation se fait par ouverture de cycle mais aussi par transestérification dans des proportions (7/1) (Figure 45 b). Les rendements de réactions ne sont pas précisés dans cette étude.

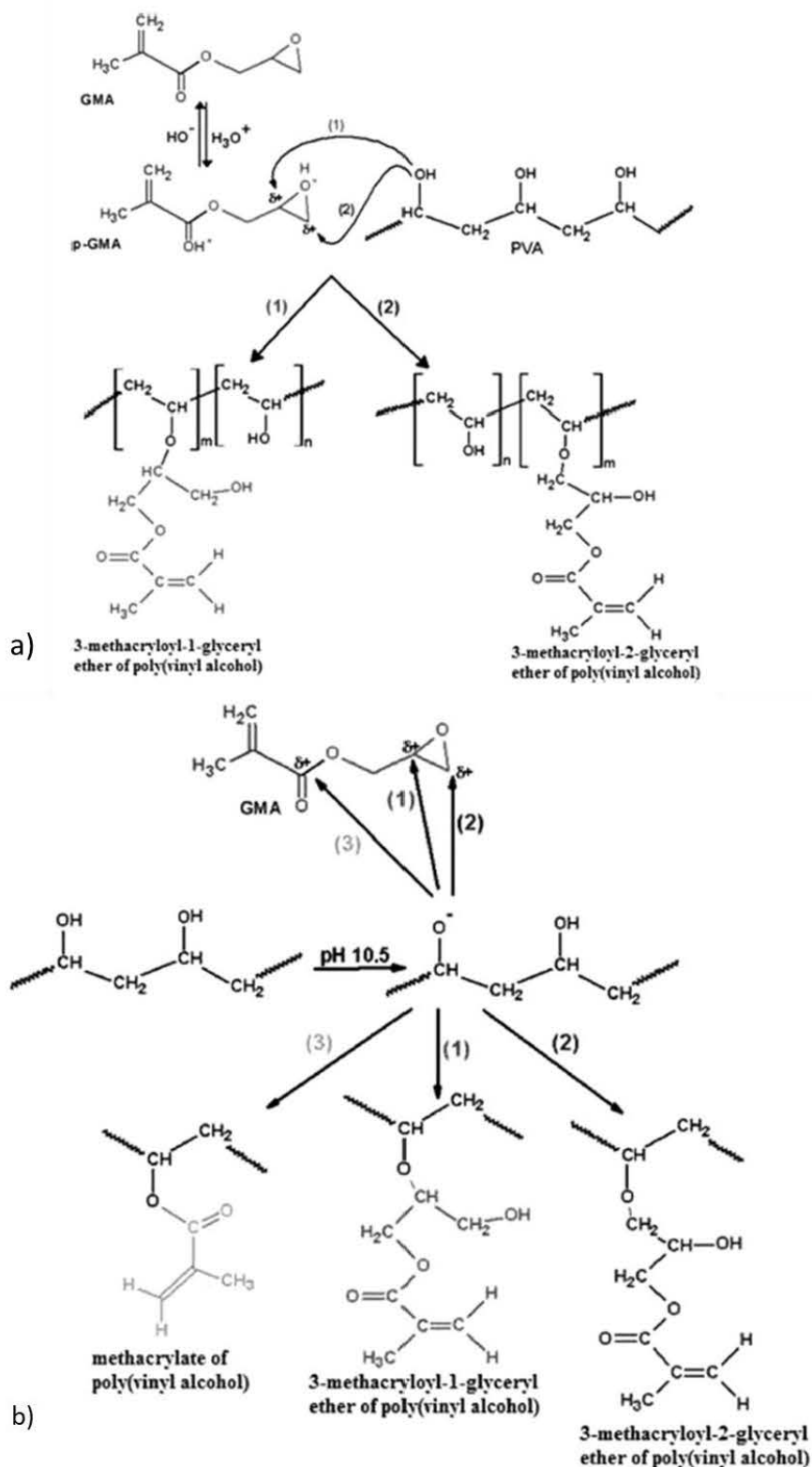


Figure 45 Mécanismes de réaction entre le GMA et le PVA en milieux aqueux acide (a) ou basique (b)

De même, Tomihata et al. ont mis en réaction le PVA et le diglycidyle éther de poly(éthylène glycol) (PEGDE) en milieu aqueux pour différents pH (4,7 ; 6,1 et 8) [41]. L'obtention d'un gel de PVA pour un pH fixé à 4,7 prouve la réticulation du polymère par étherification via le PEGDE dans ces conditions expérimentales.

Dans ces différentes études, l'hydrolyse des fonctions époxyde est très rarement abordée. Elle est mentionnée dans l'étude de Tomihata sans pour autant être quantifiée. De même, l'homopolymérisation des composés époxyde n'est pas étudiée.

3) Étude de la polymérisation cationique des époxydes

L'utilisation d'espèces acide ou basique comme catalyseur de la réaction d'ouverture de cycle d'un époxyde par un alcool peut entraîner une homopolymérisation des composés époxyde. Shechter a montré, qu'en présence de KOH (0,2%_{mass.}), la réaction entre le glycidyl éther de phényle et l'isopropanol (1 :1) à 100°C mène à une consommation de 20% de l'isopropanol et 90% des fonctions époxyde. La majorité des fonctions époxyde a donc réagi par homopolymérisation [27].

La forte polarité des liaisons entre l'atome d'oxygène et les atomes de carbone de la fonction oxirane permet une attaque électrophile par l'atome d'oxygène ou une attaque nucléophile sur les atomes de carbone. De ce fait, les fonctions époxyde, présentant une fonctionnalité de deux, sont polymérisables par voie ionique (anionique ou cationique) [42]. Cette polymérisation dite par ouverture de cycle s'effectue selon trois principales étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison [43].

Le catalyseur de notre travail, le tétrafluoroborate de zinc, étant un acide de Lewis, l'homopolymérisation des composés époxyde peut s'effectuer par voie cationique. Cette partie a pour but de préciser les données de la littérature sur les étapes d'amorçage et de propagation de la polymérisation cationique des époxydes.

i. L'étape d'amorçage de la polymérisation cationique des époxydes

La polymérisation cationique des époxydes peut être amorcée par diverses espèces chimiques comme des acides de Lewis ou des sels oniums [42]. Les sels oniums sont des composés organiques constitués d'un hétéroatome cationique et d'un anion fluorure [44]–[49]. Ils présentent l'intérêt d'être thermo ou photoréactifs. Les acides de Lewis, et notamment les halogénures de métaux (AlCl_3 , SbCl_5 , FeCl_3 , TiCl_4 , ...), sont parmi les premiers amorceurs à avoir été expérimentés. Le trifluorure de bore (BF_3) est l'acide de Lewis le plus utilisé car il permet une homopolymérisation très rapide des époxydes. Ce composé a été étudié préférentiellement sous forme stabilisée par complexation avec une base de Lewis comme des amines, des éthers ou des alcools [42], [50]. La complexation du BF_3 permet d'obtenir des formulations stables pour des températures inférieures à 100°C.

Par exemple, en présence d'une amine, le complexe se forme entre le doublet libre de l'azote et l'atome de bore. Lors de la réaction avec un époxyde, une liaison hydrogène s'établit entre le complexe et le cycle époxyde (Figure 46, a) [51] Ensuite, la polymérisation peut être amorcée par l'attaque d'un

cycle oxirane sur le cycle activé via la formation du complexe (Figure 46, b). L'activation du cycle oxirane par transfert de proton est aussi envisagée par les auteurs (Figure 46, c).

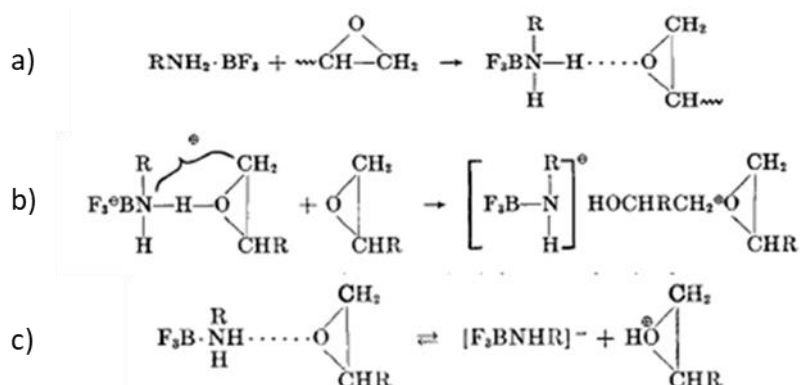


Figure 46 Mécanisme d'amorçage proposé par Harris[51]

Pour Tackie et Smith et par la suite Ghaemy, le complexe BF_3 -amine n'est pas le vrai amorceur de la réaction [52]–[56]. Ils stipulent que du HBF_4 est formé par réaction de deux complexes BF_3 -Amine en absence d'eau (Figure 47 a). Le HBF_4 agit ensuite comme le véritable amorceur de la polymérisation. En présence d'eau, les complexes BF_3 -amine sont hydrolysés en $\text{HBF}_3(\text{OH})$ et HBF_4 par réactions successives (Figure 47 b). Le HBF_4 peut ensuite amorcer la polymérisation. L'amorçage par le HBF_4 se fait par la formation d'un complexe entre un cycle activé (par le proton H^+ formé à partir du HBF_4) et le contre ion BF_4^- . En excès d'eau, le HBF_4 peut former l'ion H_3O^+ qui est considéré alors comme l'espèce amorceur de la polymérisation.[57]

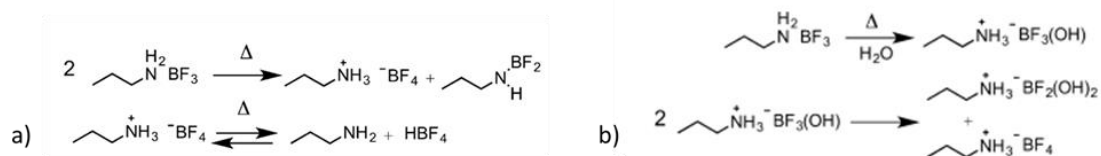


Figure 47 Formation de HBF_4 en absence d'eau (a)) et en présence d'eau (b)) [42]

Le tétrafluoroborate de zinc n'est pas décrit comme amorceur de la polymérisation des époxydes. Cependant, en présence d'eau, on peut supposer que des protons H_3O^+ soient formés dans le milieu réactionnel et qu'ils agissent comme amorceur de la polymérisation des époxydes. En effet, la présence de H_3O^+ permet la formation de l'ion oxonium représentant l'espèce active. Rappelons que cette espèce facilite aussi l'hydrolyse, l'ouverture du cycle par une fonction hydroxyle et donc l'homopolymérisation.

ii. L'étape de propagation de la polymérisation cationique des époxydes

L'étape de propagation de la polymérisation cationique des époxydes se fait selon deux mécanismes principaux : le mécanisme de fin de chaîne activée (« activated chain end », ACE) et le

mécanisme de monomère activé (« activated monomer », AM), tous deux illustrés en Figure 48 [58], [59].

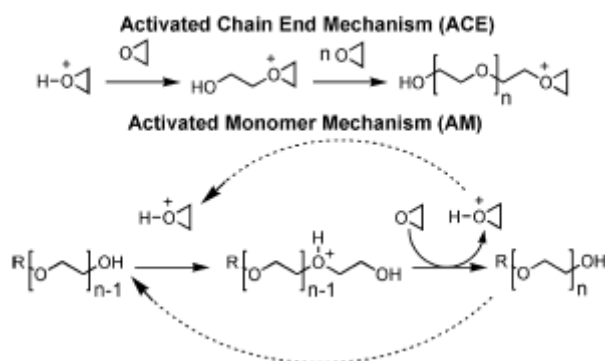


Figure 48 Schéma réactionnel des mécanismes ACE et AM lors de la propagation de la polymérisation cationique des époxyde [42]

L'espèce propageante dans le cas du mécanisme ACE est un ion oxonium. Cet ion oxonium réagit avec un monomère et est régénéré lors de cette réaction. Une chaîne dite propageante est créée. Lors de cette étape, une fonction hydroxyle en bout de chaîne est créée. Le mécanisme AM repose sur la réaction entre un monomère activé par création d'un ion oxonium et une fonction alcool. En l'absence d'additif, la fonction hydroxyle provient des chaînes propageantes issues du mécanisme ACE et la propagation se poursuit par la formation continue de monomère activé (ion oxonium).

Pour la propagation du glycidyle éther de phényle (couramment utilisé comme époxyde monofonctionnel de structure chimique similaire au diglycidyle éther de bisphénol A, DGEBA), Chabanne et al. ont montré que la polymérisation cationique, se déroule selon deux régimes [60]. Le premier, avec une cinétique rapide, est associé à une propagation dont le mécanisme prédominant est l'ACE. Dans le deuxième régime, la vitesse de propagation est ralentie. D'après les auteurs, le mécanisme dominant dans ce régime est le mécanisme AM car il est favorisé par la création de fonctions hydroxyle lors du premier régime. Le caractère nucléophile des fonctions hydroxyle est plus élevé que celui de l'oxygène d'une fonction oxirane, c'est pourquoi, en présence d'une certaine concentration en alcool, le mécanisme AM semble favorisé.

D'après ces deux mécanismes de propagation, l'ion oxonium a donc un rôle primordial. Cette espèce est très réactive et peut être facilement attaquée par une espèce nucléophile (Figure 49 A). Ainsi de nombreuses réactions de transfert sont possibles lors de la polymérisation (Figure 49) [42].

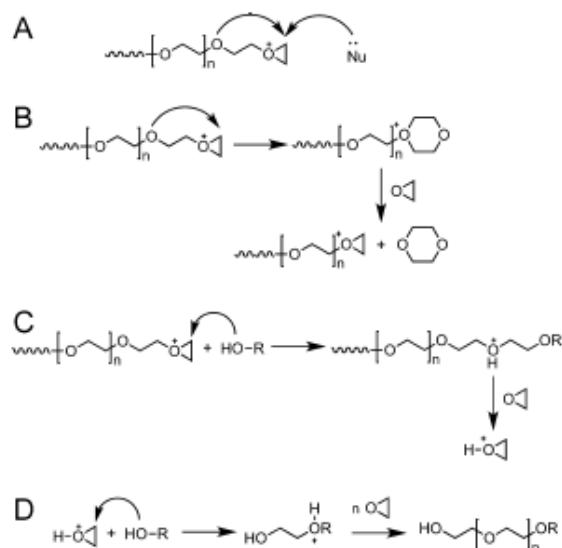


Figure 49 Présentation des différentes réactions de transfert possibles lors des étapes de propagation de la polymérisation cationique des époxydes [42]

La réaction B, détaillée en Figure 49, présente le cas de la réaction de transfert intramoléculaire. Celle-ci conduit à la formation de dioxane. Cette réaction est majoritaire dans le cas de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène, cependant la présence de substituant au niveau de la fonction oxirane limite fortement la possibilité de cette réaction par encombrement stérique [42].

Les réactions C et D illustrent les cas pour lesquels un alcool est présent dans le milieu réactionnel « époxyde + amorceur ». Cet agent de transfert peut réagir avec une chaîne propageante (réaction C) ou avec un monomère activé (réaction D). Dans le cas de cette dernière, la réaction est similaire à celle décrite dans le cas du mécanisme AM. Dans le cas de la réaction de transfert C, deux situations sont à distinguer. Si l'alcool présent dans le milieu est monofonctionnel, il engendre la création d'une chaîne morte. S'il est polyfonctionnel alors la chaîne est considérée comme dormante et peut de nouveau réagir comme agent de transfert ou comme alcool réactif lors de la propagation par le mécanisme AM. Dans les deux cas, un monomère est activé après la réaction d'éthérification.

De nombreuses études ont été menées afin d'évaluer l'influence de l'ajout d'espèces nucléophiles (comme différents alcools et l'eau) lors de la polymérisation cationique des époxydes. Notamment, Pascault, Chabanne, Penzcek et plus récemment Tournhillac ont précisé, à travers de multiples expériences, que la présence d'alcool dans le milieu réactionnel favorise la propagation selon le mécanisme AM et ralentit la cinétique de polymérisation (amorcée par des complexes BF_3 -Amines) [60]–[63]. Cette observation semble être dépendante de la nature de l'amorceur et de l'époxyde d'étude. En effet, Crivello a démontré l'accélération de la polymérisation d'époxydes aliphatiques par l'ajout de 1,4 butanediol et d'éthylène glycol, par amorçage via des sels oniums [64].

L'ajout d'alcool (mono ou multi-adduit) dans le milieu de polymérisation a aussi un impact sur la structure du polymère formé. La présence de ces agents de transfert conduit à la formation de

polymères branchés et d'un taux de conversion au point de gel plus élevé selon Vidil [61]. Ramis et Serra ont conclu que l'ajout d'alcool hyperbranché lors de la polymérisation cationique de DGEBA présente un impact sur la Tg (augmentation) et sur le module élastique (diminution) notamment en améliorant la flexibilité du produit final [64].

L'eau peut aussi agir comme agent de transfert par son caractère nucléophile. L'attaque de l'eau sur l'ion oxonium mène à la création d'un diol (par réaction d'hydrolyse). Chabanne et, dans une autre étude, Hartwig, ont investigué l'influence de cette molécule sur la polymérisation cationique du glycidyle éther de phényle et ils ont conclu que l'eau affectait la vitesse de polymérisation et la masse molaire moyenne du polymère formé [60], [65]. Une diminution de la constante de vitesse (de $3,91 \times 10^{-2}$ à $2,23 \times 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) et de la masse molaire moyenne en nombre (de 1190 à 930 g/mol) a été constatée par l'ajout de 2% d'eau dans le milieu réactionnel (PGE amorcé par un BF_3 -Amine) dans l'étude de Chabanne.

Enfin, d'autres études, menées notamment par Kubisa, ont montré la possibilité de former des polyéthers hyper-branchés en utilisant un monomère comportant au moins une fonction hydroxyle (Figure 50).[66] Le monomère le plus utilisé, dans ce cas, est le glycidol. La Figure 50 illustre la formation d'un réseau hyperbranché par réactions du glycidol avec les fonctions hydroxyle d'un polymère linéaire de glycidol (Mécanisme AM), préalablement formé par propagation selon le mécanisme ACE.

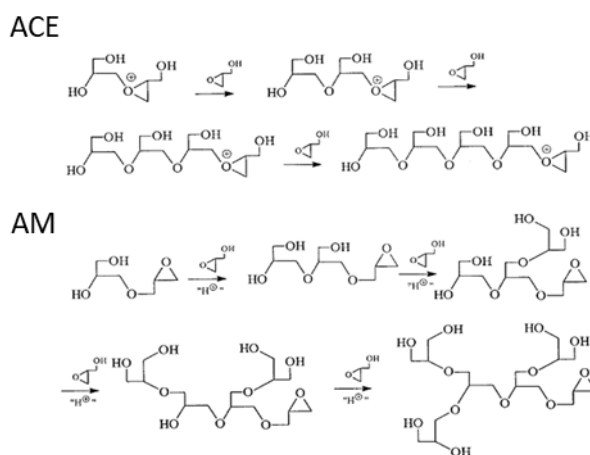


Figure 50 Mécanisme de propagation dans le cas de la polymérisation du glycidol [66]

Dans cette partie bibliographique, les différentes réactions possibles dans un milieu « époxyde + alcool + eau + catalyseur acide » ont été présentées. Dans la suite de ce chapitre, il s'agit de préciser et de quantifier l'importance de chacune de ces réactions concurrentes en fonction des conditions réactionnelles et de montrer dans quelles conditions la réaction d'éthérification entre les fonctions hydroxyle et les cycles oxirane sont prédominantes et favorisées.

II. Choix et caractérisation des réactifs utilisés

Cette partie est consacrée à l'analyse de la structure chimique des différents précurseurs et réactifs utilisés dans ce travail de thèse. D'une part des dérivés époxydes multi-fonctionnels sont testés pour le développement de formulations pour les traitements « easy-care », d'autres part différents réactifs, époxydes et alcools, sont employés lors de l'étude des réactions modèles qui ont pour but de contribuer à une meilleure compréhension du milieu réactionnel « époxyde + alcool + eau + $Zn(BF_4)_2$ ».

1) Choix des réactifs

Différents composés, tous commerciaux, ont été utilisés pour ce travail de thèse. Parmi-eux se trouvent trois composés époxydes multifonctionnels dont les structures chimiques sont présentées en Figure 51: le diglycidyle éther de 1,4 butanediol (BDE) (a), le diglycidyle éther de poly(éthylène glycol) (PEGDE) (b) et le diglycidyle éther d'isosorbide (IDE) (c).

Le BDE est un époxyde multifonctionnel déjà utilisé pour développer des traitements « easy-care ». On rappelle, notamment, que Benerito et *al.* ont montré que l'usage de ce composé en présence du tétrafluoroborate de zinc en milieu aqueux procure des propriétés défroissables au tissu traité [67]. Cet époxyde est soluble en milieu aqueux. À cause de suspicions sur sa toxicité, le BDE n'est utilisé dans cette thèse que comme époxyde modèle pour l'expérience de preuve de concept et pour l'étude sur la stabilité des fonctions époxyde dans le milieu réactionnel.

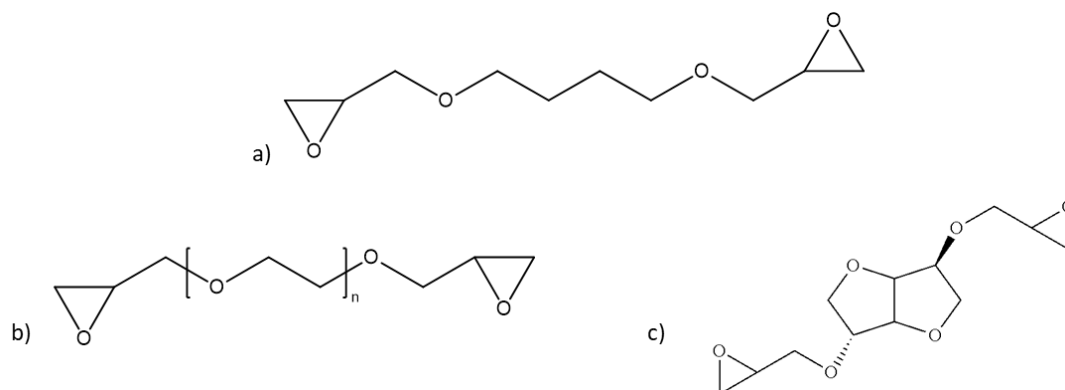


Figure 51 Structure chimique du diglycidyle éther de 1,4 butanediol (a), du diglycidyle éther de poly(éthylène glycol) (b) et du diglycidyle éther d'isosorbide (c)

L'IDE et le PEGDE sont deux époxydes multifonctionnels solubles en milieu aqueux qui ont été utilisés pour le développement des traitements « easy-care ». Les deux composés comportent des fonctions glycidyle éther comme le BDE. Théoriquement, ces composés présentent donc une réactivité très proche de ce composé ayant déjà fait ces preuves comme agent réticulant. L'IDE présente l'avantage supplémentaire d'être biosourcé. Ces deux produits ne présentent pas, aux premiers abords, de problèmes de toxicité. La masse molaire moyenne en nombre du PEGDE utilisée est de 500g/mol

(d'après les données du fournisseur SIGMA-Aldrich). Cette masse molaire est la plus faible disponible et a été choisie afin de présenter une concentration massique en fonction époxyde la plus élevée possible dans le but de favoriser la réticulation des chaînes de cellulose.

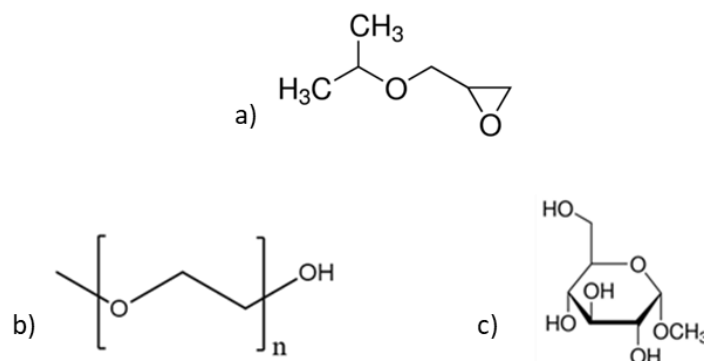


Figure 52 Structures chimiques théoriques du glycidyle éther d'isopropyle (a), du Poly(éthylène glycol) méthoxy (b), du Méthyle-glucose (c)

D'autres réactifs ont été employés pour l'étude des différentes réactions modèles. Ces études ont pour but de simuler les réactions pouvant subvenir lors du traitement textile. Les réactifs utilisés lors de celles-ci sont toujours hydrosoluble garantissant ainsi l'homogénéité des formulations expérimentées. Parmi eux, le glycidyle éther d'isopropyle (Figure 52 a) qui est un époxyde monofonctionnel. Par sa fonction glycidyle éther, on peut supposer que sa réactivité soit similaire à celles du BDE, de l'IDE et du PEGDE. Le caractère monofonctionnel assure la solubilité des produits de réaction dans différents solvants (eau, THF, ...). Le poly(éthylène glycol) méthoxy (PEG-OMe, $M_n=350\text{g/mol}$) et le méthyle-glucose (MG) ont été sélectionnés comme alcools modèle pour nos expériences (Figure 52 b et c). Le PEG-OMe est un alcool monofonctionnel ; le MG est multi-fonctionnel (4 fonctions hydroxyle) et présente une structure chimique proche de la cellulose.

2) Caractérisation des époxydes pour le développement de traitement « easy-care »

On se propose, dans un premier temps, de caractériser les composés époxyde commerciaux utilisés pour le développement des traitements « easy-care » décrit dans le troisième chapitre de ce manuscrit.

i. Caractérisation du diglycidyle éther d'isosorbide

Deux IDE commerciaux ont été utilisés dans les travaux de cette thèse. Un IDE produit par l'entreprise Nagasee est employé dans les expériences présentées dans les chapitres II et III. À cause d'un arrêt de production de la part de Nagasee, nous avons utilisé un nouvel IDE en développement (produit par l'entreprise française Roquette Frères) pour les expériences de scale-up présentées dans le

chapitre 4. Seule la caractérisation de l'IDE produit par Nagasee est présentée dans cette partie. L'analyse de l'IDE commercialisé par Roquette est jointe en Annexe 1.

L'IDE résulte de la fonctionnalisation de l'isosorbide par l'épichlorohydrine en présence de soude (Figure 53) [68]. Différentes réactions secondaires sont possibles par cette voie de fonctionnalisation comme l'éthérisation entre l'épichlorohydrine et les fonctions hydroxyle lors de l'ouverture du cycle époxyde et/ou l'oligomérisation (réaction époxyde-alcool).

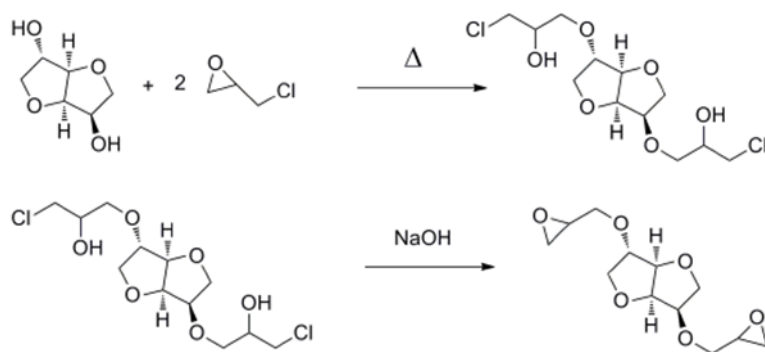


Figure 53 Schéma représentant la synthèse de l'IDE à partir d'isosorbide et d'épichlorohydrine [69]

Afin de juger de la pureté de ce produit, une analyse par chromatographie d'exclusion stérique (dans le THF) a été entreprise. Le chromatographe obtenu est présenté en Figure 54.

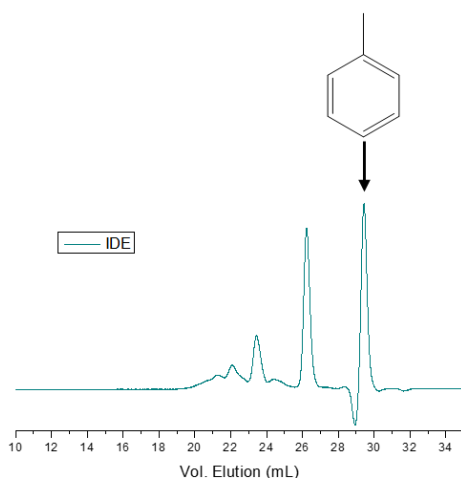


Figure 54 Chromatographe issu de l'analyse CES de l'IDE (Flow Marker: Toluène)

Cette analyse montre la présence de molécules de différentes masses molaires dans ce produit commercial. D'après une étude de Chrysanthos et al., portant sur des produits commerciaux de diglycidyle éther d'isosorbide, cette dispersité peut être le résultat de réactions secondaires (éthérisation ou oligomérisation) lors de la fonctionnalisation de l'alcool source (l'isosorbide) [68], [69]. Par analyse de spectrométrie de masse, Chrysanthos a montré que les sous-produits correspondaient à des oligomères comportant des unités monomères isosorbide (noté A) et des unités « glycidyle éther » (noté B) puis les a classés en trois catégories différentes (Figure 55) :

- Les oligomères d'isosorbide diglycidyle éther (Figure 55 b). Ces composés sont issus de réactions successives entre l'IDE et un ou des isosorbides suivies de fonctionnalisations par l'épichlorohydrine. On remarque que la structure chimique théorique de l'IDE est obtenue pour $n=0$.
- Le produit de réaction entre un IDE et un isosorbide (Figure 55 c)
- Le composé issu de la fonctionnalisation totale du produit de la réaction entre l'IDE et un isosorbide (Figure 55 d).

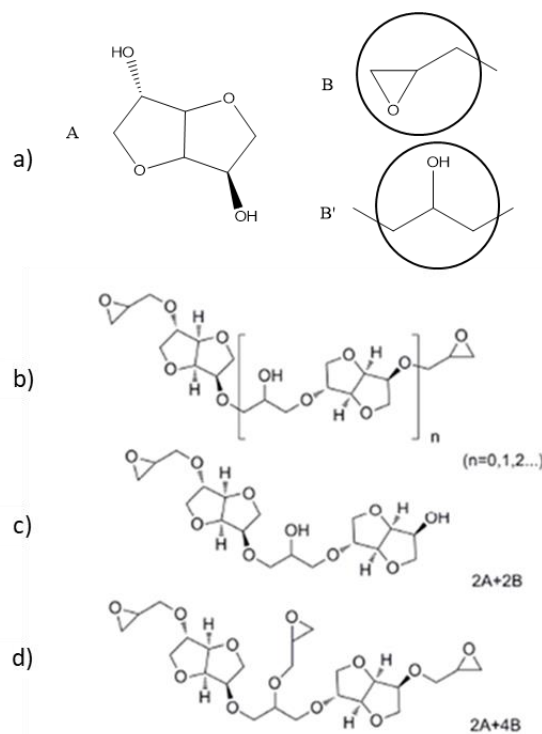


Figure 55 Définition des motifs A et B (a) et structure chimique des différents composés secondaires identifiés par Chrysanthos et al dans des IDE commerciaux (b,c,d) [69]

Le motif B peut prendre deux formes selon s'il est en extrémité de la molécule (B, fonction glycidyl éther) ou si l'époxyde a réagi avec une fonction hydroxyle (B').

Le spectrogramme obtenu lors de l'analyse par spectrométrie de masse (ESI-ToF) de l'IDE commercial (Nagasee), utilisé pour les travaux de cette thèse est présenté en Figure 57 a).

Afin d'attribuer les différents pics observés lors de l'analyse de spectrométrie de masse, il est nécessaire de définir deux nouveaux motifs pouvant être présents dans une molécule composant l'IDE commercial :

- C : motif issu de la réaction entre l'épichlorohydrine et une fonction hydroxyle sans la formation d'un cycle oxirane (Figure 56 a)
- D : motif issu de l'hydrolyse d'une fonction époxyde (Figure 56 b).

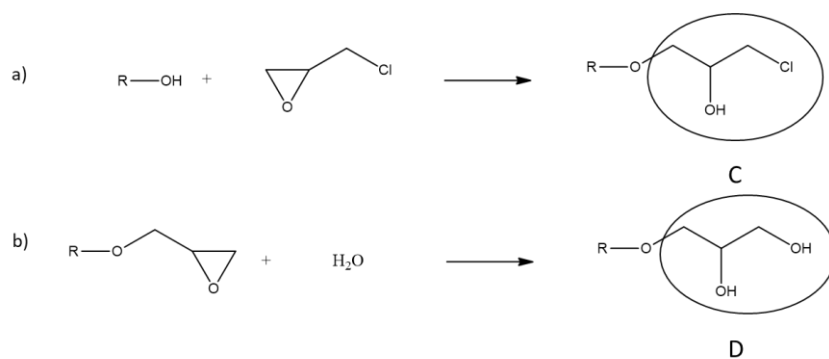


Figure 56 Définition des motifs C nommé épichlorohydrine (a) et D nommé hydrolyse (b)

Ainsi, le motif A correspond à une masse molaire de 146g/mol, le motif B à une masse molaire de 56 g/mol, le C à 94 g/mol et le D à 74g/mol. Le tableau présenté en Figure 57 b) présente l'attribution des pics observés. Les oligomères d'IDE seront notés n=X. Les composés autres que les oligomères d'IDE sont décomposés selon leurs motifs.

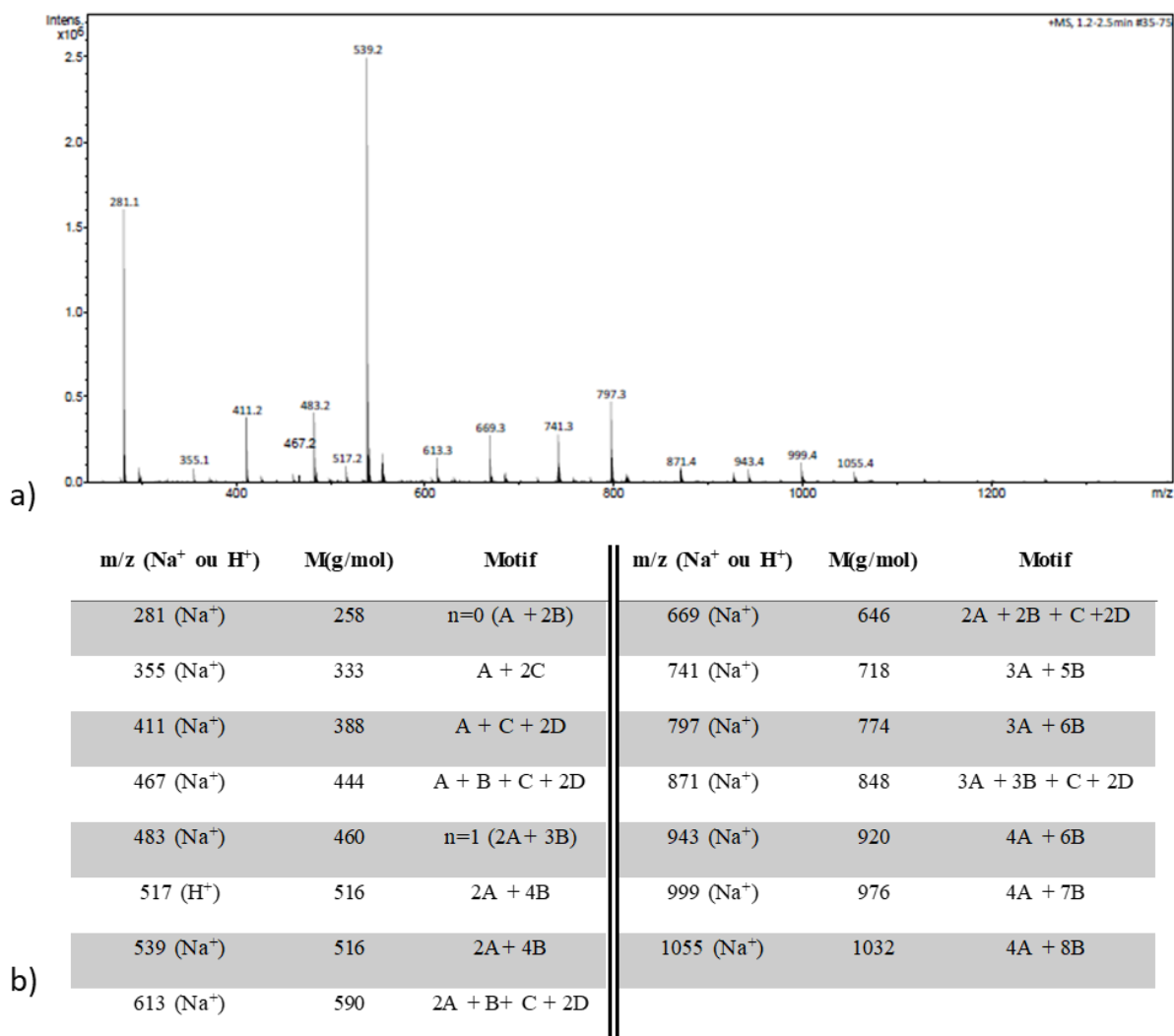


Figure 57 a) Spectrogramme ESI-ToF obtenu lors de l'analyse de l'IDE commercial, b) Attribution des pics observés lors de l'analyse de spectrométrie de masse de l'IDE commercial (Nagasee) selon les différents motifs définis : A=isosorbide, B=époxyde, C=épichlorohydrine, D=hydrolyse.

Le composé a ensuite été analysé par RMN ^1H . La Figure 58 montre le spectre obtenu et son attribution [68].

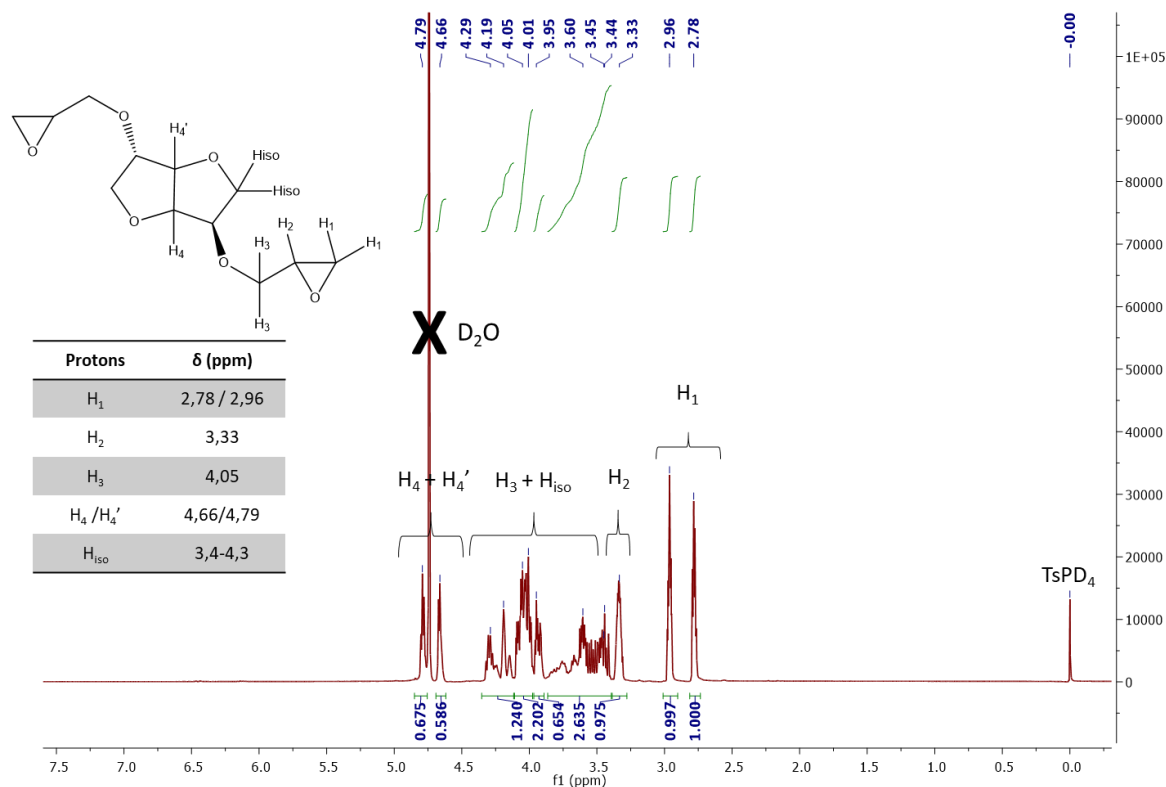


Figure 58 Spectre RMN ^1H de l'IDE dans le D_2O à 298K (référence interne : TsPD_4)

Le spectre RMN de l'IDE révèle la présence de pics à des déplacements centrés à 2,78 et 2,96 ppm. Ces pics ont été attribués aux protons H₁ des cycles époxydes. L'évolution de la valeur de l'intégrale de ces pics par rapport à celle d'une référence permet donc de suivre et de quantifier le pourcentage de fonctions époxyde dans une formulation.

Un ensemble de pics est observé entre 3,33 et 4,29 ppm. Ces pics sont attribués aux protons H₂ et H₃ significatifs de la présence de la fonction glycidyle éther et aux protons du motif isosorbide (à l'exception des protons liés aux deux carbones asymétriques H₄ et H₄'). Les pics attribués aux protons H₄ et H₄' se localisent à 4,66 et 4,76 ppm et sont caractéristiques de l'unité isosorbide. L'analyse RMN ^1H permet de calculer la concentration massique en fonction époxyde dans l'IDE commercial grâce à l'Équation 1.

$$C_w(\text{fonction époxyde, IDE}) = \frac{1}{\text{Intégrale H}_1 \times 56 + \text{Intégrale H}_4 \times 146}$$

↙
↘

M (motif B)
M (motif A)

Équation 1 Calcul de la concentration massique en fonction époxyde pour l'IDE commercial à partir de l'analyse RMN ^1H

D'après ce calcul, la concentration massique en fonction époxyde est de 7×10^{-3} mol/g d'IDE commercial. D'après la structure chimique théorique de l'IDE, la concentration massique en fonction époxyde devrait être de $7,7 \times 10^{-3}$ mol/g. La différence observée est attribuée à la présence des sous-produits dans l'IDE commercial.

ii. *Caractérisation du diglycidyle éther de poly(éthylène glycol)*

Comme l'IDE, le PEGDE est obtenu par fonctionnalisation d'un poly(éthylène glycol) par l'épichlorohydrine en présence de soude (Figure 53). L'analyse CES du PEGDE renseigne sur la pureté de ce composé commercial (Figure 59).

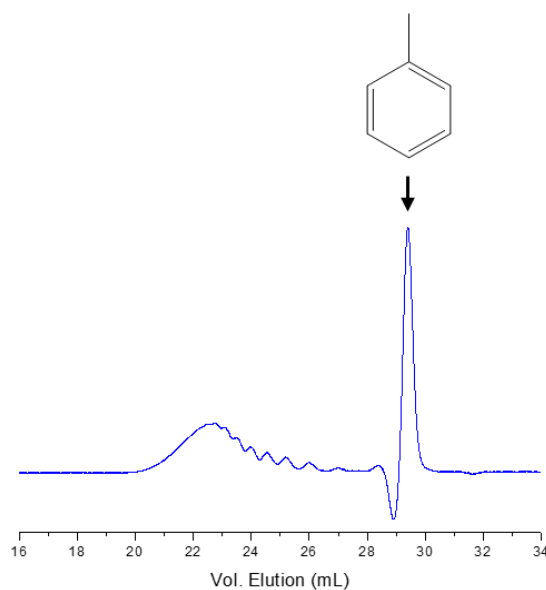


Figure 59 Chromatographe issu de l'analyse CES du PEGDE (Flow Marker: Toluène)

L'analyse CES du PEGDE révèle la présence de différentes molécules dans le PEGDE. D'après cette analyse, la masse molaire moyenne en nombre des molécules est de 510g/mol (calibration universelle avec des échantillons PS) et est donc très proche de celle proposée par le fournisseur ; la dispersité est faible (1,07). La dispersité peut être le résultat de réactions secondaires lors de la fonctionnalisation (comme pour l'IDE) ou de la dispersité du polyol employé dans la synthèse du composé époxyde. Une analyse de spectrométrie de masse du composé a été réalisée (Figure 60).

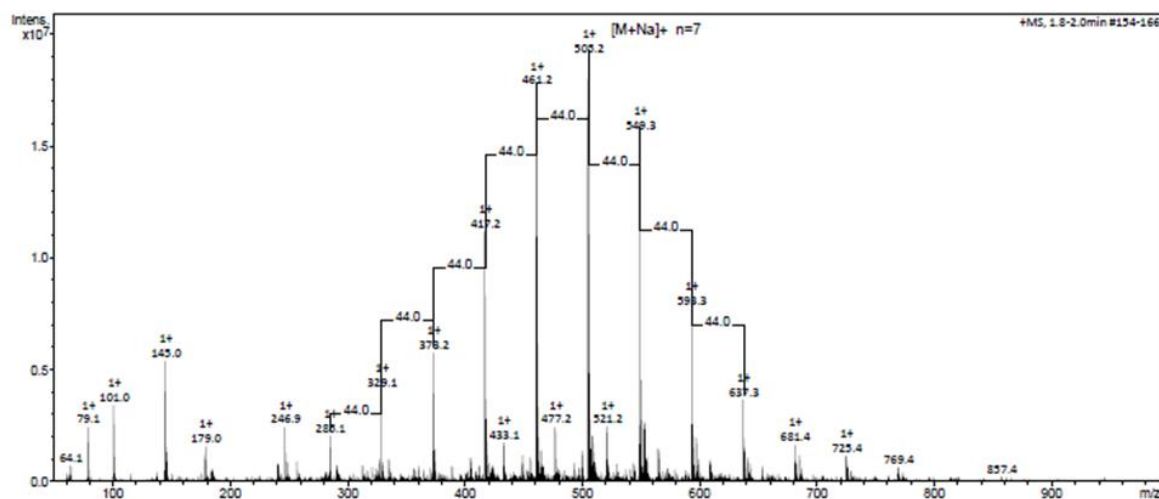


Figure 60 Spectre issu de l'analyse ESI-ToF du PEGDE

L'analyse du spectrogramme de masse ESI-ToF obtenu pour le PEGDE montre un écart de masse molaire de 44g/mol entre les différents pics. Cette valeur correspond à la masse molaire du motif de répétition du poly(éthylène glycol). Le nombre de motif de répétition de la chaîne PEG varie de 3 (pour le pic à $m/z=285$) à 14 ($m/z=769$). Les nombreux pics observés sont principalement dûs à la dispersité du PEG précurseur et ne sont pas la conséquence de réactions secondaires comme dans le cas de l'IDE. D'autres molécules sont détectées lors de l'analyse. Elles ne sont pas significatives de chaînes PEGDE mais leurs masses molaires correspondent à des chaînes PEG comportant des motifs époxyde (B) et époxyde hydrolysé (D) (Tableau 9)

| m/z (Na^+) | M (g/mol) | Motif |
|-------------------------|-----------|---------------------|
| 247 | 224 | PEG (n=3) + B + D |
| 433 | 410 | PEG (n=3) + 4B + 2D |
| 477 | 454 | PEG (n=4) + 4B + 2D |
| 521 | 498 | PEG (n=5) + 4B + 2D |

Tableau 9 Attribution de certains sous-produits présents dans le PEGDE commercial

La Figure 61 illustre le spectre RMN ^1H du PEGDE dans le D_2O et son attribution [22].

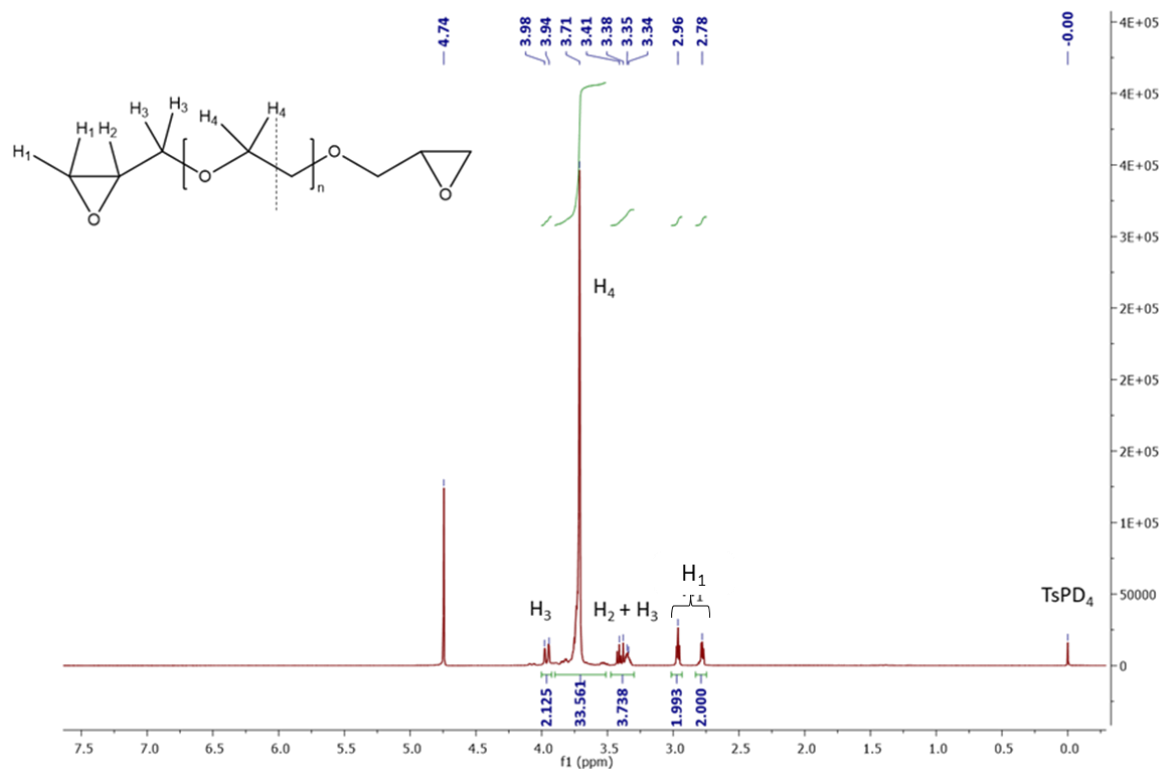


Figure 61 Spectres RMN ^1H du PEGDE dans le D_2O à 298K (référence interne : TsPD_4)

Les signaux à 2,78 et 2,96 ppm sont attribués aux protons H_1 des cycles époxyde. Le pic à 3,71 ppm (H_4) correspond aux protons constituant la chaîne de poly(éthylène glycol). La valeur d'intégrale de ce dernier est égale à 33 pour une chaîne de PEGDE. Les Équation 2 et Équation 3, permettent de calculer le nombre d'unité de répétition de la chaîne PEGDE et de la masse molaire moyenne en nombre du composé PEGDE. Par la valeur d'intégrale des protons H_4 , le nombre d'unité de répétition est d'environ 8, la masse molaire en nombre est approximativement de 480g/mol. Cette valeur est très proche des données du fournisseur et de celle obtenue par l'analyse CES. On peut déduire la concentration massique en fonction époxyde à partir de la masse molaire calculée : elle est de $4,2 \times 10^{-3}$ mol/g pour le PEGDE.

$$\text{Nombre de motif} = \frac{\text{Intégrale}(\text{H}_4)}{\text{Nombre d'hydrogène dans un motif}} = \frac{33}{4} \sim 8$$

Équation 2 Calcul du nombre de motif de la chaîne poly(éthylène glycol) à partir de l'analyse RMN ^1H du PEGDE

$$M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) = \text{Nombre de motif} \times 44 + 128$$

M (motif PEG) M bout de chaînes

Équation 3 Calcul de la masse molaire moyenne du PEGDE à partir de l'analyse RMN ^1H

3) Caractérisation des époxydes pour les réactions modèles

Le BDE (Figure 51 a) et le GIE (Figure 52 a) sont utilisés dans les travaux de cette thèse comme composés époxyde dans des milieux réactionnels modèles qui ont pour objectif d'aider à la compréhension des réactions pouvant subvenir lors du traitement textile coton par les époxydes multifonctionnels en présence de catalyseur acide (hydrolyse, éthérisation et oligomérisation). La Figure 62 représente les résultats des analyses CES de ces deux époxydes.

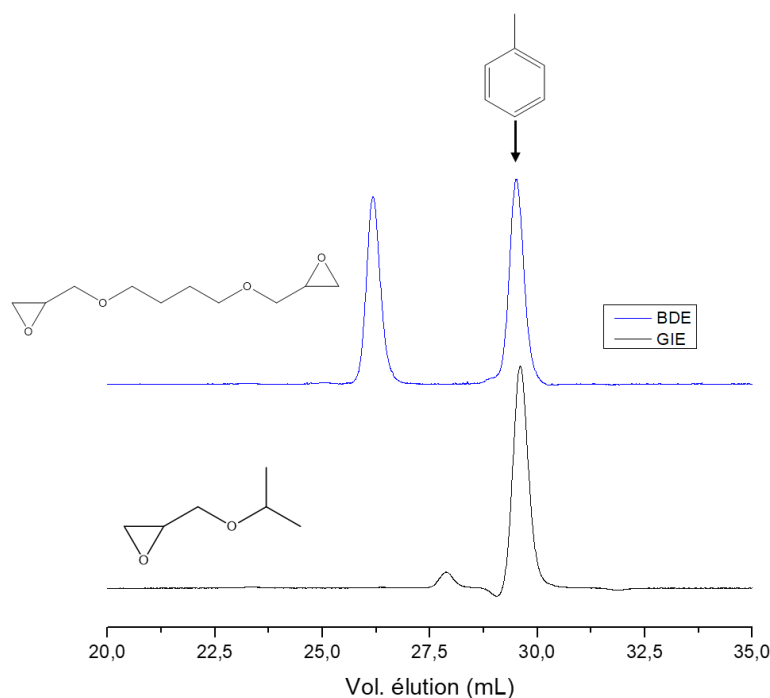


Figure 62 Chromatogrammes issus des analyses CES du BDE, du GIE et du GIE hydrolysé dans le THF (Flow Marker : Toluène).

Les chromatogrammes obtenus lors de l'analyse des différents composés montrent la présence d'une seule molécule dans ces composés prouvant ainsi leur pureté.

Le GIE et le BDE ont été analysés par RMN ^1H (Figure 63).

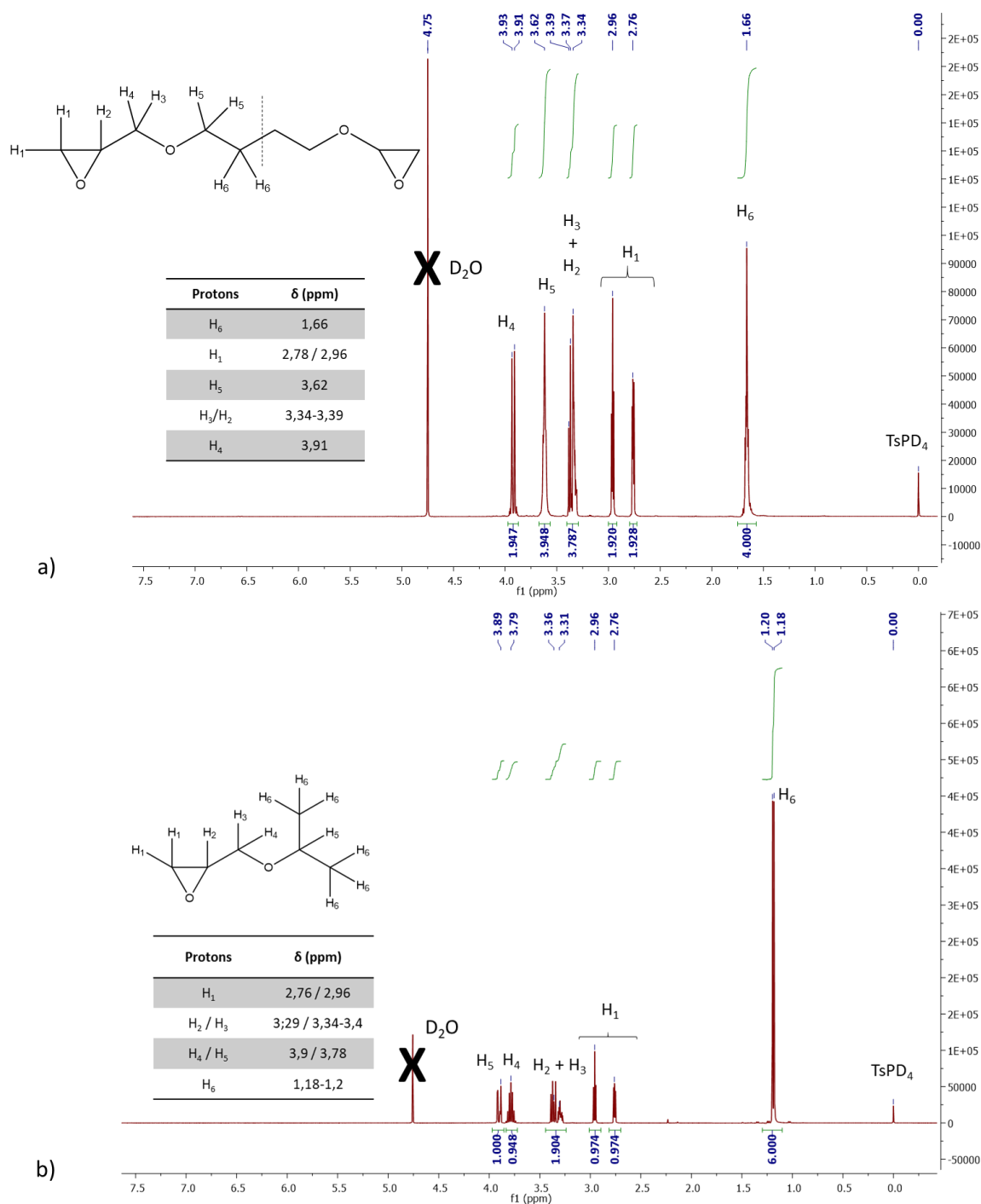


Figure 63 Spectres RMN ^1H du BDE (a) et du GIE (b) dans le D_2O à 298 K (référence interne : TsPD_4)

Les pics centrés à 2,76 et 2,96ppm (H_1) sont caractéristiques de la présence de la fonction époxyde dans ces composés. Dans le cas du BDE, le triplet centré à 1,66 ppm est attribué aux quatre protons (H_6) des carbones 2 et 3 du motif butanediol. Pour le GIE, les protons H_6 sortent apparemment à 1,19ppm sous la forme de doublet.

4) Caractérisation des alcools pour les réactions modèles

Cette partie se consacre à l'analyse des composés utilisés comme alcools modèles, le PEG-OMe et le MG. Ces composés ont été analysés par CES (Figure 64). Le méthyl glucose est un composé pur alors que le méthoxy de poly(éthylène glycol) présente une certaine dispersité.

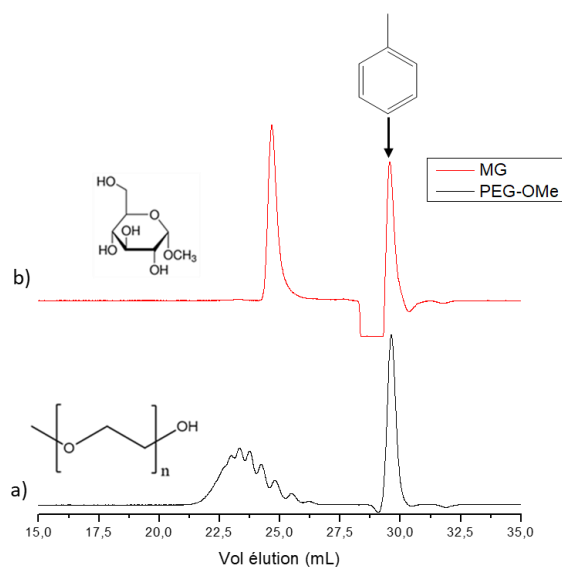


Figure 64 Chromatographes issus de l'analyse CES du poly(éthylène glycol) méthoxy (a) et du méthyl glucose (b) dans le THF (Flow Marker: Toluène)

Afin d'identifier les molécules composant le PEG-OMe, une analyse de spectrométrie de masse (ESI-ToF) sur ce produit est entreprise (Figure 65).

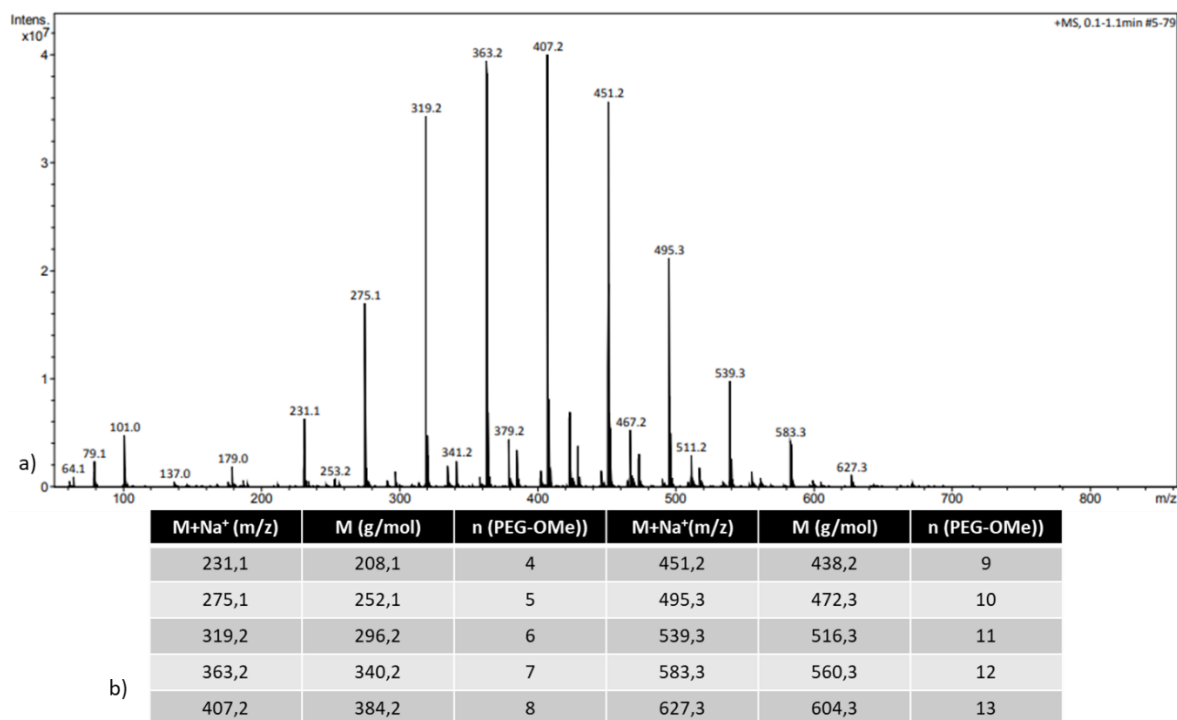


Figure 65 a) Spectre obtenu lors de l'analyse ESI-ToF du PEG-OMe et b) attribution des pics observés aux différentes chaînes de PEG-OMe selon le DPn de la chaîne poly(éthylène glycol)

L'analyse ESI-ToF confirme la présence, dans le PEG-OMe, de différentes chaînes PEG-OMe se différenciant par le nombre d'unité de répétition (éthylène glycol). D'après l'attribution, le DPn des chaînes PEG varie entre 4 et 13 (Figure 65b). D'autres molécules sont détectées lors de l'analyse :

- Le pic présentant un m/z de 341 correspond au PEG-OMe ayant un degré de polymérisation égale à 7 cationisé par un proton.
- Les pics ayant des m/z de 379, 423, 467 et 511 présentent une différence de 44g/mol caractéristique du motif de répétition d'une chaîne PEG. Ces masses molaires ne correspondent ni à un PEG non méthylé ni à un PEG méthylé deux fois et n'ont pas pu être attribués.

La Figure 66 présente les spectres RMN ¹H obtenus lors de l'analyse de ces deux composés.

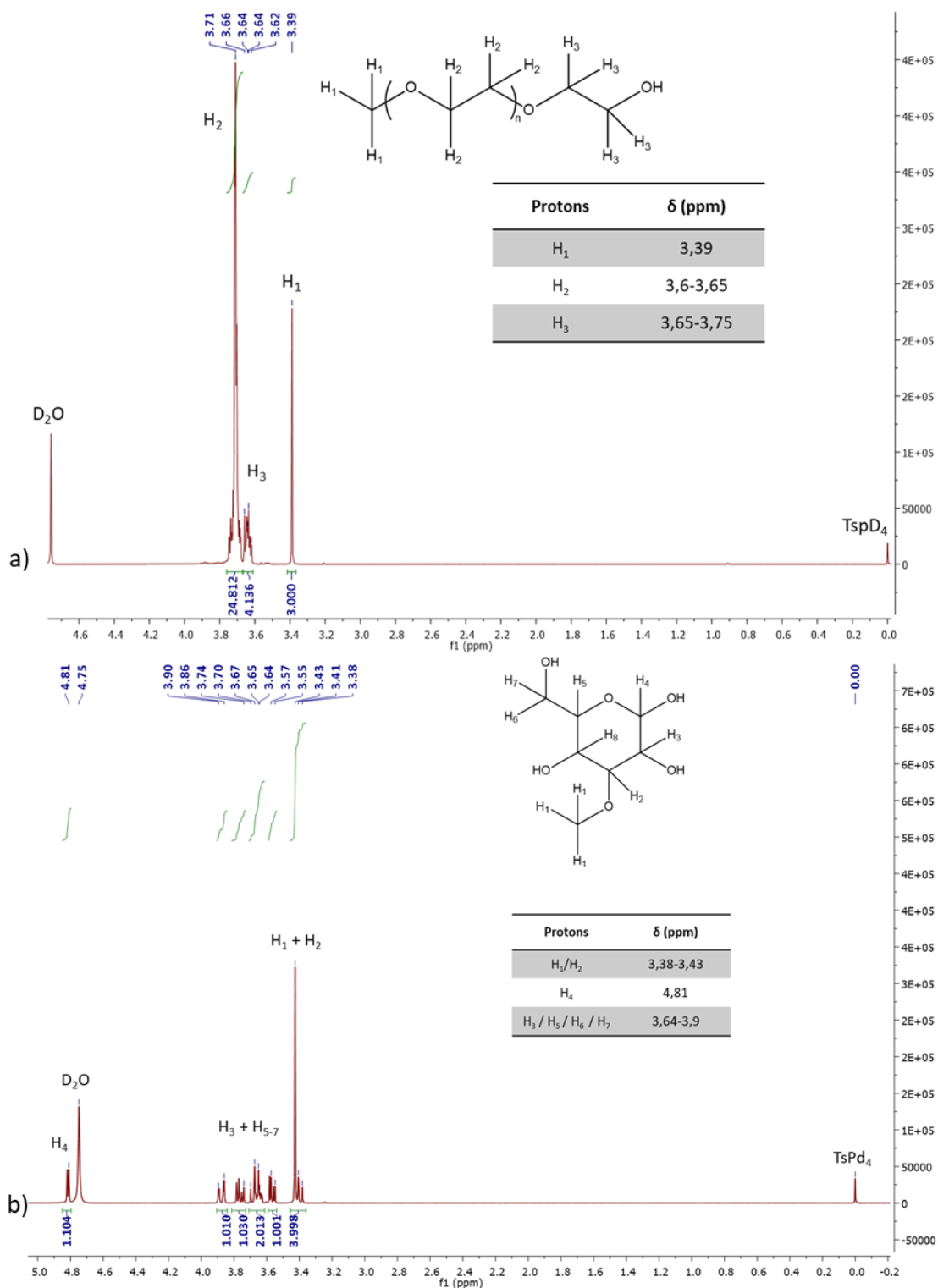


Figure 66 Spectres RMN ¹H du PEG-OMe (a) et du MG (b) dans le D₂O à 298K et leurs attributions

Concernant le spectre RMN ¹H du PEG-OMe, le pic centré à 3,39 est attribué aux protons H₁ caractéristiques du groupe méthyle en bout de chaînes du PEG-OMe. Les protons H₂ et H₃, pics centrés à 3,7 ppm et 3,6 ppm, représentent les protons des unités de répétition de la chaîne poly(éther). Les protons H₃ correspondent à ceux de l'unité en bout de chaîne. La valeur de l'intégrale des protons (H₂ et H₃) de la chaîne poly(éthylène glycol) est égale à 28. D'après l'Équation 2, le nombre d'unité de

répétition est égale à 7. Cela implique une masse molaire moyenne en nombre de 340 g/mol, très proche de la valeur proposée par les fournisseurs.

Pour le spectre RMN ^1H du MG, les protons présents dans l'environnement chimique du groupement méthyle sont détectés entre 3,38 et 3,43 ppm (H_1 et H_2). Le proton H_4 est attribué au pic à 4,81ppm.

De ces deux spectres RMN ^1H , on note qu'aucun pic relatif aux protons du MG et du PEG-OMe ne présente un déplacement entre 2,7 et 3 ppm, domaine pour lequel les protons relatifs à la présence des cycles oxiranes sont détectés. La présence de ces alcools modèles dans un milieu réactif n'altère pas la valeur de l'intégrale de ces éventuels pics. Cette caractéristique représente un intérêt supplémentaire à l'utilisation de ces composés comme réactifs modèles dans nos études.

III. Premiers essais sur substrats papier whatman à partir des conditions de la littérature

Le but de ces essais est de faire un test préalable pour évaluer la faisabilité et l'efficacité des traitements d'une surface cellulosique par un mélange réactif époxyde en solution aqueuse en présence de tétrafluoroborate de zinc ($Zn(BF_4)_2$). Le papier whatmann représente une surface modèle dans la mesure où il est constitué de fibres 100% cellulosique et de dimensions contrôlées.

Les époxydes testés sont :

- Le BDE, car son utilisation a déjà été démontrée dans la littérature pour améliorer les propriétés défroissables d'un tissu cellulosique comme le coton [67]
- Le PEGDE et l'IDE qui sont les composés multifonctionnels sélectionnés afin de les valoriser dans le cadre de ce projet car ils sont non décrits dans la littérature, non toxiques, solubles dans l'eau et, dans le cas de l'IDE, bio-sourcé.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Formulation aqueuse contenant 5%_{mass} en époxyde (par rapport à la totalité de la formulation)
- Teneur en catalyseur de 1%_{mass} (par rapport à l'ensemble de la formulation),
- Dépôt de la formulation par immersion du substrat à température ambiante pendant 5s (calcul du % de formulation déposée)
- Traitement thermique à 140°C pendant 3 minutes dans une étuve préalablement chauffée (pression atmosphérique)
- Lavages aqueux dynamiques puis statiques (3x20min dans 400mL d'eau)
- Séchage (35°C, une nuit, pression atmosphérique)

Ces conditions sont proches de celles décrites dans les travaux de Benerito et al. concernant le traitement d'un tissu de coton par des formulations BDE + $Zn(BF_4)_2$ [67].

Pour chaque expérience, le Tableau 10 regroupe les informations sur le pourcentage de formulation humide déposée par rapport à la masse de substrat, l'apport en matière théorique, l'apport en matière calculé expérimentalement et le rendement de greffage. Ces différents termes sont définis respectivement par l'Équation 4, 5, 6 et 7.

$$\text{Pourcentage de formulation déposée (\%)} = \frac{\text{Masse substrat imprégné}}{\text{Masse substrat initial}} \times 100$$

Équation 4 Définition du pourcentage de formulation déposée par rapport à la masse de substrat

$$\text{Apport en matière théorique (\%)} = \frac{\% \text{ formulation déposée} \times \%_{\text{mass}} \text{ époxyde dans la formulation}}{100}$$

Équation 5 Définition de l'apport en matière théorique

$$\text{Apport en matière expérimental (\%)} = \frac{\text{Masse substrat traité-lavé-séché}}{\text{Masse substrat initial}} \times 100$$

Équation 6 Définition de l'apport en matière expérimental

$$\text{Rendement de greffage (\%)} = \frac{\text{Apport en matière expérimental}}{\text{Apport en matière théorique}} \times 100$$

Équation 7 Définition du rendement de greffage

Le pourcentage de formulation déposée correspond à la quantité de formulation déposée sur le papier whatmann avant le traitement thermique. L'apport en matière théorique découle du calcul du pourcentage de formulation déposée et représente le gain en masse théorique attendu sur le substrat après le traitement thermique. L'apport en matière illustre le gain en masse du substrat calculé expérimentalement après traitement thermique, lavage et séchage. Enfin le rendement de greffage est représenté par le rapport entre l'apport en matière expérimental et sa valeur théorique.

| Formulation | Formulation déposée (%) | Apport en matière théorique (%) | Apport en matière expérimental (%) | Rendement (%) |
|---|-------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------|
| 5% PEGDE + 1% Zn(BF ₄) ₂ | 148 | 7,4 | 6,5 | 88 |
| 5% IDE + 1% Zn(BF ₄) ₂ | 146 | 7,3 | 7,3 | 100 |
| 5% BDE + 1% Zn(BF ₄) ₂ | 146 | 7,3 | 6,9 | 94 |

Tableau 10 Le pourcentage de formulation déposée, l'apport en matière théorique, l'apport en matière expérimental et le rendement de greffage issus de l'application des différentes formulations époxyde sur le substrat modèle

On peut observer un apport moyen de 6,9% quel que soit l'époxyde expérimenté. Comme l'étape de lavage est censée éliminer complètement les molécules physisorbées, cet apport est probablement lié au greffage du composé époxyde sur le tissu. Ainsi, quelle que soit la nature de l'époxyde, le rendement de greffage du composé époxyde est supérieur à 80% ce qui traduit une bonne réactivité des composés et une bonne accroche de ceux-ci sur le substrat 100% cellulosique. Ce résultat confirme que les époxydes testés sont très prometteurs et constituent des dérivés intéressants pour répondre à l'objectif fixé pour cette thèse.

Afin de prouver qu'il y a eu réticulation des chaînes de cellulose par le composé époxyde, des tests de délitements macroscopiques ont été menés (Figure 67). En effet, des travaux préalables ont montré que le papier whatmann non traité chimiquement se désagrège lorsqu'il est immergé dans l'eau à 75°C sous agitation pendant une semaine (Figure 67 a).

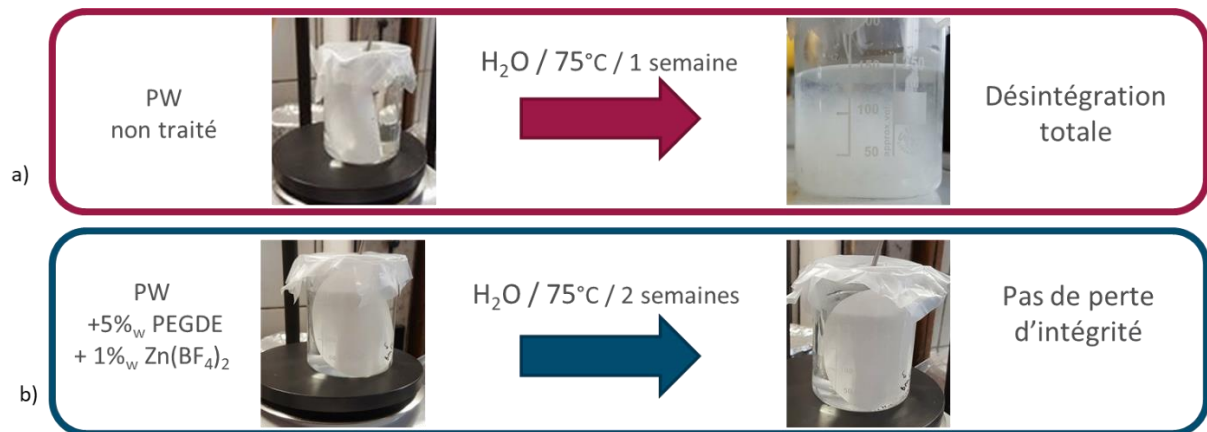


Figure 67 Test de délitement (a) d'un papier whatman non traité et (b) d'un substrat traité par une formulation époxyde (5% PEGDE + 1% Zn(BF₄)₂)

Des expériences similaires sur les papiers whatman modifiés par les différentes formulations époxyde + Zn(BF₄)₂ montrent qu'il n'y pas de désintégration après deux semaines d'immersion, et ce quelle que soit la nature de l'époxyde utilisé dans la formulation (l'exemple du papier whatmann modifié par la formulation 5% PEGDE + 1% Zn(BF₄)₂ est illustré en Figure 67 b). Ces résultats confirment que l'application de formulations époxyde aqueuses (5% époxyde + 1% Zn(BF₄)₂) modifie le comportement du papier whatmann qui est beaucoup plus stable en milieu aqueux. Ceci peut être raisonnablement attribué à la réticulation des chaînes de cellulose (inter- et/ou intra-microfibrille) par le composé époxyde, et ce, quelle que soit la nature du composé époxyde (BDE, IDE ou PEGDE).

IV. Étude de l'ouverture de cycle des époxydes selon différentes réactions modèles

Cette partie porte sur l'étude de différentes réactions modèles ayant pour but de mieux comprendre les réactions mises en jeu lors de l'application d'un système réactif complexe « époxyde + eau + $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ » sur un substrat cellulosique.

Ainsi, nous nous sommes proposés, tout d'abord, d'axer les premiers essais sur un système « époxyde + $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ + eau ». En l'absence de fonctions hydroxyle initiales, le nombre de réactions pouvant subvenir est limité à deux : l'hydrolyse et l'oligomérisation. Cette partie s'articule autour de deux aspects :

- La stabilité des fonctions oxirane dans des formulations aqueuses BDE/IDE/PEGDE (5 et 20%_{mass}) en présence de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ (1%_{mass}) à température ambiante et à 140°C, en système fermé.
- Le suivi du comportement à température (140°C) de l'époxyde modèle monofonctionnel en présence du catalyseur dans différentes formulations aqueuses, en système fermé.

Le premier aspect a pour but de renseigner sur le comportement des époxydes multifonctionnels dans les différentes formulations. Le deuxième aspect permet d'étudier l'influence de l'eau sur la réactivité des fonctions époxyde

Dans une deuxième partie, le système réactif complet « époxyde + $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ + eau + alcool » est étudié en présence de l'époxyde modèle monofonctionnel (GIE) et des deux alcools modèles (le PEG-OMe et le MG), précédemment décrits.

1) Étude de la réactivité des fonctions époxyde en milieu aqueux en présence de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$

Pour quantifier le phénomène d'hydrolyse des fonctions époxyde dans une formulation réactive, contenant un époxyde, de l'eau et le catalyseur, les solutions aqueuses ont été soumises à deux températures :

- À température ambiante, pour déterminer la durabilité d'une formulation conservée ou en cours d'utilisation lors d'un procédé industriel
- À 140°C, pour évaluer le pourcentage d'époxyde résiduel en fonction du temps, les époxydes pouvant évidemment réagir avec les fonctions hydroxyle de la cellulose.

i. Stabilité des fonctions époxyde dans différentes formulations aqueuses

Dans cette partie, on s'intéresse à la stabilité des fonctions époxyde de trois réactifs (le BDE, l'IDE et le PEGDE) en solution aqueuse en présence du catalyseur d'étude, en milieu clos. Certains paramètres expérimentaux ont été variés :

- La nature de l'époxyde : BDE, IDE ou PEGDE
- La concentration en époxyde : 5 ou 20%_{mass} en époxyde par rapport à l'ensemble de la formulation
- La température : ambiante ou 140°C
- Le temps : de 0 à 24h pour l'étude à température ambiante et entre 0 et 7 min à 140°C

La concentration en catalyseur est constante et est de 0,028mol/L, équivalent à un pourcentage massique en catalyseur de 1% dans toute la formulation. Pour cette concentration, le pH est d'environ 4,3 et est stable, après solubilisation du sel dans la solution aqueuse.

Le suivi de l'hydrolyse est obtenu par le calcul du pourcentage de fonctions époxyde dans la formulation. Pour cela, on mesure l'intégrale des pics à 2,78 et 2,96 ppm correspondant aux protons portés par le carbone secondaire du cycle oxirane (Figure 68). On compare cette valeur à celle de l'intégrale d'une référence propre à chaque époxyde (Figure 68):

- Pour le BDE, la référence utilisée correspond aux protons (H_6) des carbones 2 et 3 du motif butanediol (pic centré à 1,6ppm).
- Pour l'IDE, la référence est le proton (H_4) attribué au pic centré à 4,66ppm.
- Pour le PEGDE, aucun signal ne peut servir de référence, c'est pourquoi, nous avons employé une référence externe de masse parfaitement connue, le triméthylsilylpropanoate de sodium deutéré (TsPD₄) détecté à 0ppm.

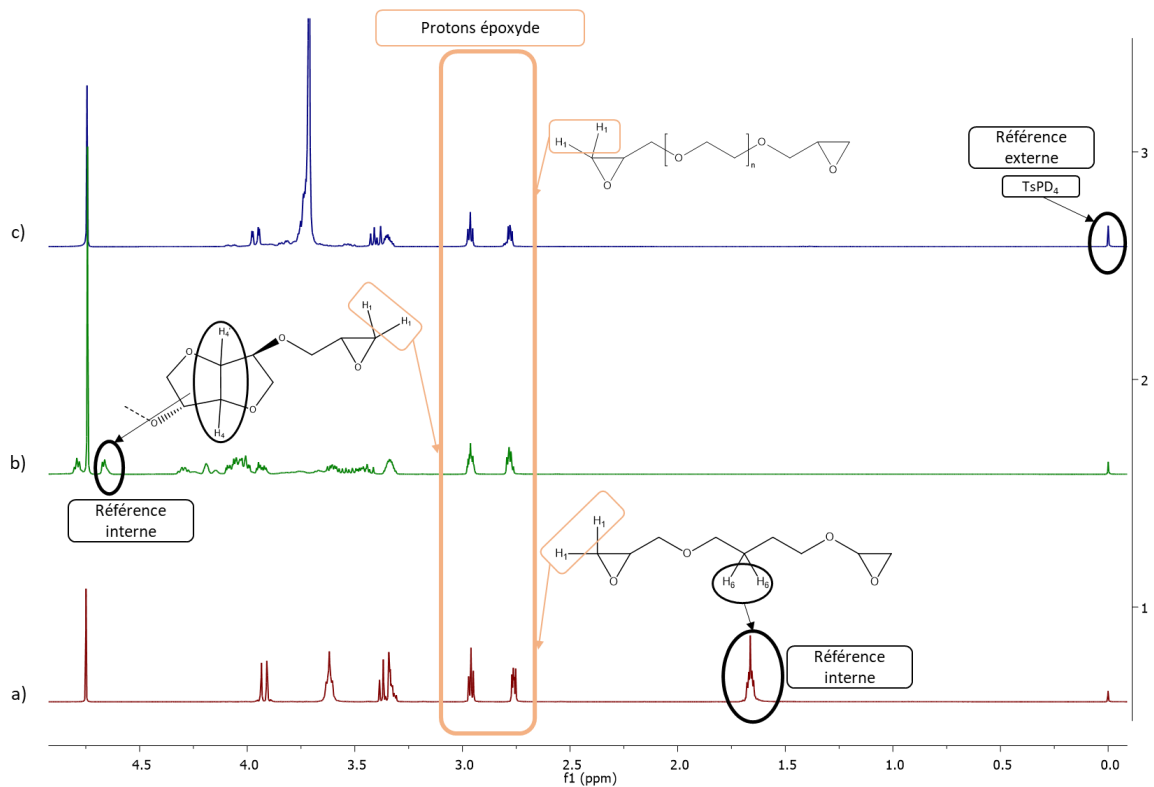


Figure 68 Mise en évidence des signaux des protons caractéristiques des fonctions oxirane (entourés en orange) et des références internes (entourés en noir) pour chaque époxyde étudié (a) BDE, b) IDE, c) PEGDE)

Le pourcentage de fonctions époxyde résiduelles est défini par l'Équation 8.

$$\% \text{ fonctions époxyde résiduelles } (t) = \frac{\text{Moy intégrales 2,78 et 2,96ppm } (t)}{\text{Moy intégrales 2,78 et 2,96ppm } (t=0)} \times \frac{\text{Intégrale référence interne } (t)}{\text{Intégrale référence interne } (t=0)} \times 100$$

Équation 8 Définition du pourcentage de fonctions époxydes résiduelles

Suivi de l'hydrolyse à température ambiante

Nous présentons, dans un premier temps, les résultats relatifs au suivi de l'hydrolyse à température ambiante. Les spectres RMN du proton issus de l'analyse de la formulation à 5%_{mass} BDE sont présentés en Figure 69. Les spectres concernant les autres formulations sont présentés en Annexe 2.

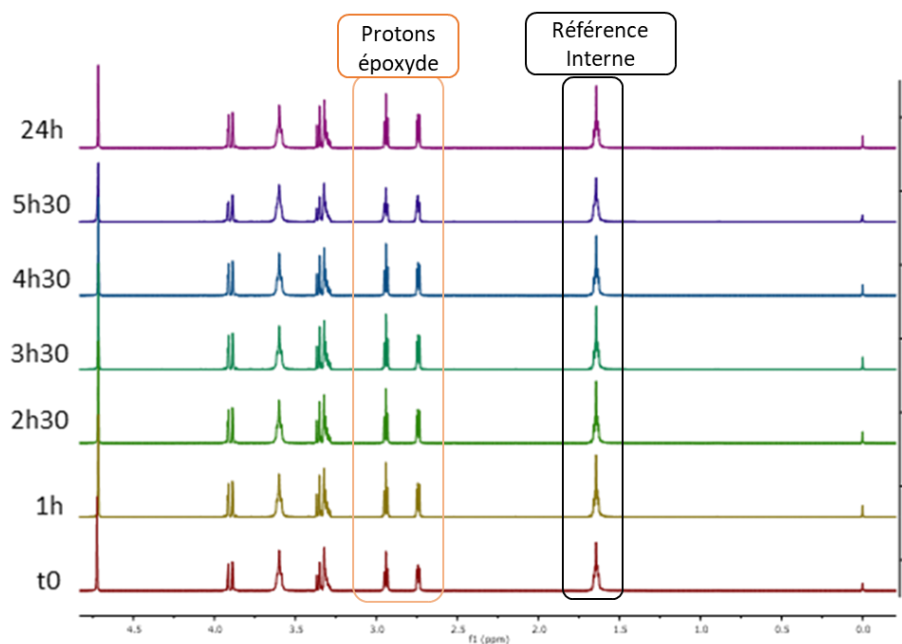


Figure 69 Spectres RMN ^1H issus du suivi de la stabilité des fonctions époxyde pour la formulation 5% BDE + 1% $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ à température ambiante ($\text{pH}(t=0)=4,3$)

Le Tableau 11 regroupe les pourcentages de fonctions époxyde résiduelles dans les différentes formulations après 24h d'étude à température ambiante. Un graphique illustrant l'évolution du pourcentage en fonctions oxirane dans les différentes formulations en fonction du temps est présenté en Annexe 3.

| Essai | Nature d'époxyde | Concentration en époxyde (% _{mass}) | % fonctions époxydes résiduelles (t=24h) |
|-------|------------------|---|--|
| 1 | BDE | 5 | 99 |
| 2 | | 20 | 97 |
| 3 | IDE | 5 | 95 |
| 4 | | 20 | 99 |
| 5 | PEGDE | 5 | 94 |
| 6 | | 20 | 95 |

Tableau 11 Pourcentage de fonctions époxydes dans les différentes formulations après 24h à température ambiante

Dans ces conditions expérimentales testées ($\text{pH}\approx 4,3$ et température ambiante), les composés diépoxydes sont relativement stables. En effet, pour le composé qui semble être le plus sensible à l'eau, le PEGDE, 94% des fonctions époxyde sont conservées après 24h d'expérience. La cinétique (cf Annexe 3) est très difficile à apprécier car les variations observées sont dans la limite de précisions des analyses RMN. Nos résultats sont en accord avec les conclusions des travaux de Benerito et *al.*, à savoir, que la cinétique d'hydrolyse des fonctions époxyde (pour le diépoxyde de butadiène) est lente pour des pH supérieurs à 3,65 et très rapide pour des pH inférieurs à 2,65 [19]–[21].

D'après le Tableau 11, la nature de l'époxyde et la quantité d'époxyde dans la formulation n'ont pas de réels impacts sur la durabilité des fonctions époxyde dans les différentes formulations. Toutefois,

le PEGDE est l'époxyde pour lequel l'hydrolyse est la plus marquée. Nous attribuons cette observation à une plus faible concentration massique en fonction époxyde pour le PEGDE. De ce fait, le rapport entre le nombre de fonctions époxyde et la quantité de catalyseur est plus faible.

Suivi de l'hydrolyse à 140°C

Pour l'étude à 140°C, on rappelle que les conditions expérimentales sont inchangées hormis les temps de traitements qui sont beaucoup plus courts (7 minutes maximum). On rappelle aussi que l'étude se fait en milieu clos pour éviter l'évaporation de l'eau. Pour chaque formulation, cinq temps de traitement ont été expérimentés : 2, 3, 4, 5 et 7 min.

Comme pour l'étude à température ambiante, seuls les spectres RMN ^1H relatifs à la formulation 5% BDE + 1% $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ sont illustrés sur la Figure 70. Les spectres concernant les autres formulations sont donnés en Annexe 4.

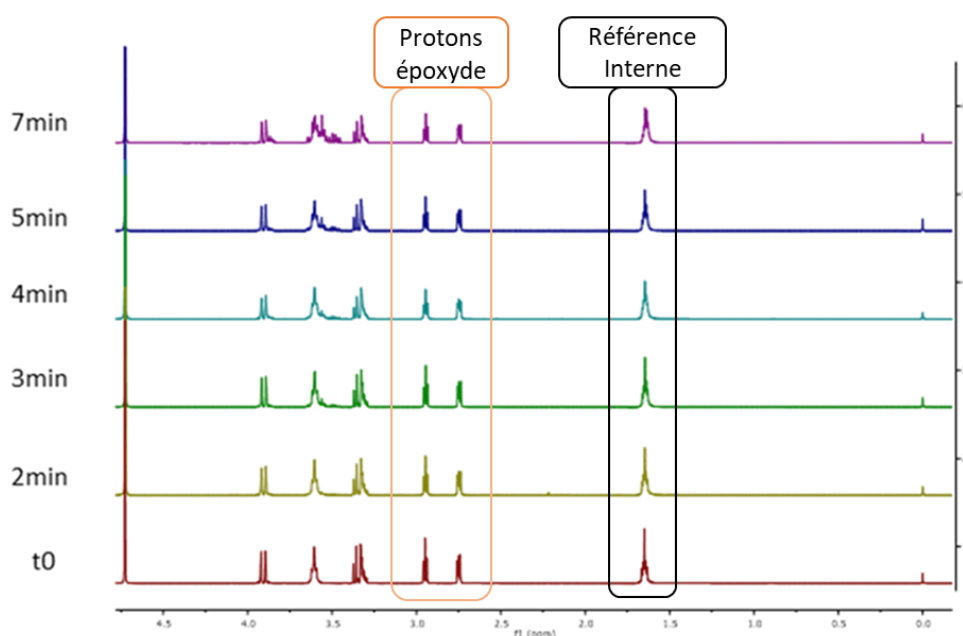


Figure 70 Spectres RMN ^1H issus du suivi de la stabilité des fonctions époxyde pour la formulation 5% BDE + 1% $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ à 140°C ($\text{pH}(t=0) = 4,3$)

Le Tableau 12 regroupe les pourcentages en fonctions époxyde après 3 et 7 min. Un graphique représentant l'évolution de cette valeur en fonction du temps de traitement pour toutes les formulations est donné en Annexe 5.

| Essai | Nature de l'époxyde | Concentration en époxyde (% _{mass}) | % fonctions époxyde résiduelles (t=3min) | % fonctions époxyde résiduelles (t=7min) |
|-------|---------------------|---|--|--|
| 7 | BDE | 5 | 93 | 71 |
| 8 | | 20 | 97 | 79 |
| 9 | IDE | 5 | 94 | 62 |
| 10 | | 20 | 97 | 72 |
| 11 | PEGDE | 5 | 95 | 64 |
| 12 | | 20 | 100 | 86 |

Tableau 12 Pourcentage de fonctions époxyde dans les différentes formulations après 3 et 7min de traitement thermique à 140°C

Tout d'abord, la comparaison des deux tableaux (11 et 12) montre que la température a un fort impact sur la cinétique de disparition des fonctions époxyde. Après 7 min de traitement à 140°C, le pourcentage de fonctions époxyde résiduelles varie entre 86% (essai 12) et 62% (essai 9). En comparaison, après 24h à température ambiante, le pourcentage de fonctions époxyde résiduelles était de 94%.

Cependant pour un temps court, semblable à la durée du traitement thermique appliqué à un substrat (3min), les fonctions époxyde sont relativement stables. Sur les six formulations testées, le pourcentage de fonctions époxyde résiduelles minimales est de 93% (essai 7). De ce fait, après 3 minutes de traitement thermique à 140°C, plus de 90% des fonctions époxyde présentes dans la formulation sont encore réactives et sont susceptibles de réagir avec les fonctions hydroxyle de la cellulose et ce, quelle que soit la nature de l'époxyde expérimenté.

Comme pour le suivi à température ambiante, la nature et/ou la quantité d'époxyde dans la formulation ne semble pas avoir de réels impacts sur la disparition des fonctions époxyde. Cependant, la disparition de ces fonctions semble plus importante pour les faibles concentrations en époxyde (essais 7, 9, 11). Après 7 minutes de traitement thermique, une différence moyenne de perte de fonctions époxyde de 11% est constatée entre les formulations à 20% et celles à 5% en époxyde. La différence de rapport époxyde/catalyseur entre ces formulations peut en être la cause.

Cette étude à 140°C s'effectue en milieu clos. De ce fait, l'influence de l'évaporation de l'eau n'est pas prise en compte contrairement aux conditions de traitements du substrat. Ceci représente la principale limite de cette première expérience modèle par rapport au traitement en condition « réelles ». À 140°C, on précise que les fonctions époxyde peuvent réagir par hydrolyse mais aussi, du fait de la température, par homopolymérisation. Ce point particulier est discuté dans la partie suivante.

ii. *Évaluation de l'influence de l'eau dans le cas d'un système réactif « époxyde monofonctionnel + eau + catalyseur »*

Dans le système réactif « époxyde + eau + Zn(BF₄)₂ », l'eau agit comme solvant de réaction mais aussi comme réactif par son caractère nucléophile. Elle peut réagir avec une fonction époxyde et

former un diol (Hydrolyse) ou agir comme un agent de transfert lors de la polymérisation cationique des époxydes. [42]

Pour évaluer l'influence de l'eau sur le système réactif, nous avons choisi d'utiliser un époxyde modèle monofonctionnel (le GIE) présentant une réactivité similaire aux époxydes utilisés pour le développement des formulations « easy-care » (PEGDE, IDE). D'autre part, le caractère monofonctionnel de ce composé garantit une solubilité des divers produits de réaction et donc permet les caractérisations structurales.

Les paramètres de réactions sont les suivants :

- Le solvant utilisé est le D₂O pour la caractérisation in-situ des formulations par RMN du proton.
- Six formulations avec des pourcentages massiques en D₂O différents ont été testées: 80%, 50%, 25%, 10%, 5%, 1%. Ces pourcentages ont été utilisés afin d'obtenir un large panel de concentrations et d'analyser l'influence de D₂O sur le comportement de l'époxyde.
- Le rapport molaire entre le GIE et le Zn(BF₄)₂ est fixé à 14. Ce rapport molaire est choisi arbitrairement et correspond à celui utilisé lors de l'étude de la formulation : 20% PEGDE + 1% Zn(BF₄)₂ + 79% H₂O.
- La température de traitement thermique a été fixée à 120°C, au lieu de 140°C précédemment. Ce choix est dicté par la température d'ébullition du GIE (135°C, données fournisseurs).
- La durée du traitement thermique a été fixée arbitrairement à 5 minutes.
- Comme précédemment, l'étude est effectuée en milieu clos.

La Figure 71 regroupe les différents spectres obtenus lors de l'analyse RMN ¹H des différentes formulations.

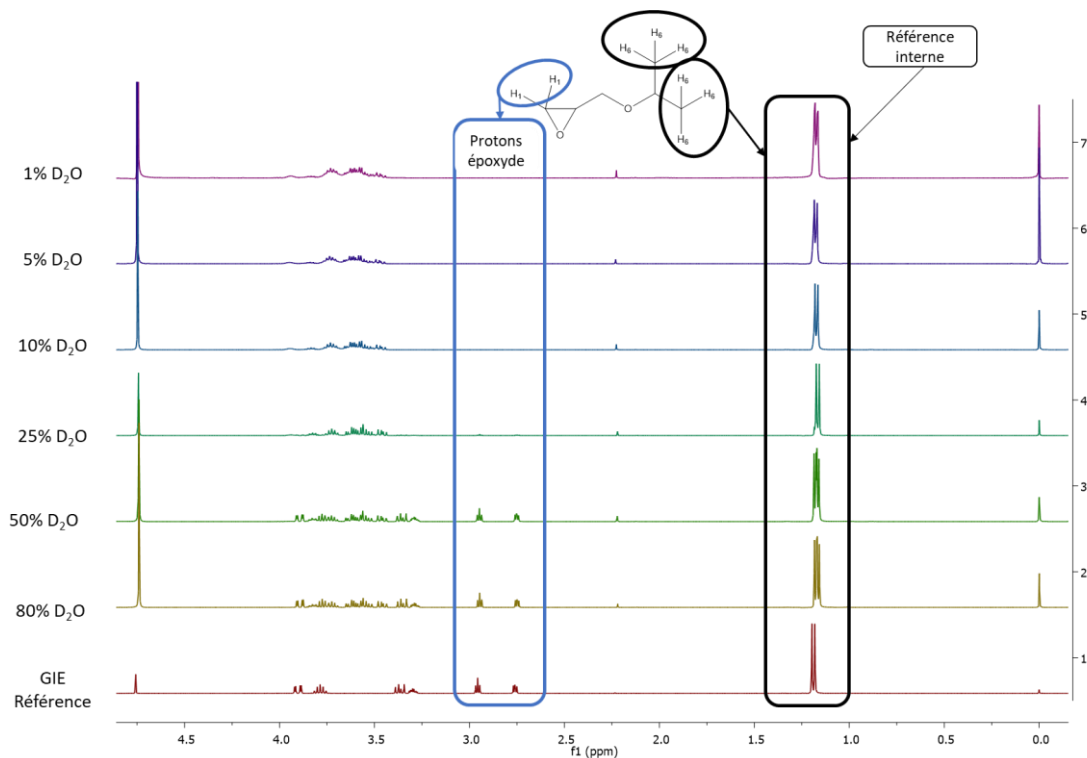


Figure 71 Spectres obtenus par analyses RMN ^1H des différentes formulations "GIE + $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ + x% D_2O " ayant subits un traitement thermique (120°C , 5min)

Les protons H_1 (à 2,76 et 2,96 ppm) sont significatifs de la présence du cycle époxyde, les protons H_6 (à 1,2ppm) représente les protons utilisés comme référence interne.

La conversion en fonctions époxyde peut être calculée à partir de ces différents spectres. Exprimée en %, elle est calculée comme étant égale à 100% - le pourcentage de fonctions époxyde résiduelles dans la formulation. La Figure 72 illustre la variation de la conversion en fonction époxyde (X) dans la formulation en fonction du pourcentage massique de D_2O .

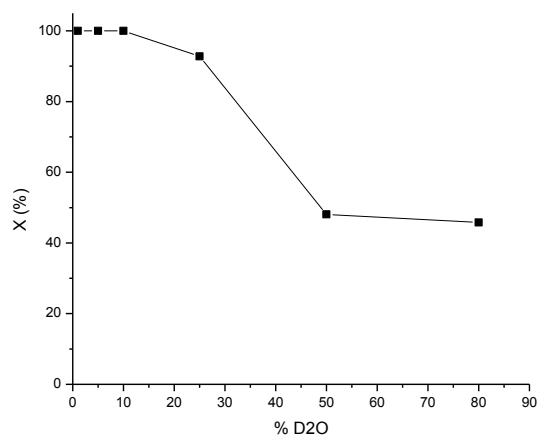


Figure 72 Effet du pourcentage massique initial en D_2O sur la conversion des fonctions époxydes après un traitement thermique (120°C , 5min)

Une disparition quasi-totale des fonctions époxyde est observée pour des pourcentages massiques en D₂O inférieurs à 25% (Figure 71 et Figure 72). Pour des pourcentages massiques élevés en D₂O ($\geq 50\%$), la conversion en fonction époxyde est d'environ 45%. La diminution du pourcentage en D₂O de 50% à 5% est accompagnée d'une augmentation de la conversion (de 48 à 93%). Pour des pourcentages massiques en D₂O inférieurs ou égaux à 10%, la disparition des fonctions époxyde est complète.

La consommation des fonctions époxyde, dans ce milieu, peut se faire par hydrolyse ou homopolymérisation (oligomérisation). Nous avons réalisé des analyses CES dans le THF et les chromatogrammes sont présentés en Figure 73. Ils sont comparés à ceux du GIE et du 3-(1-méthyléthoxy)1,2-propanediol, produit de l'hydrolyse du GIE (obtenu au laboratoire en condition acide 1M HCl, t = 2h, température ambiante).

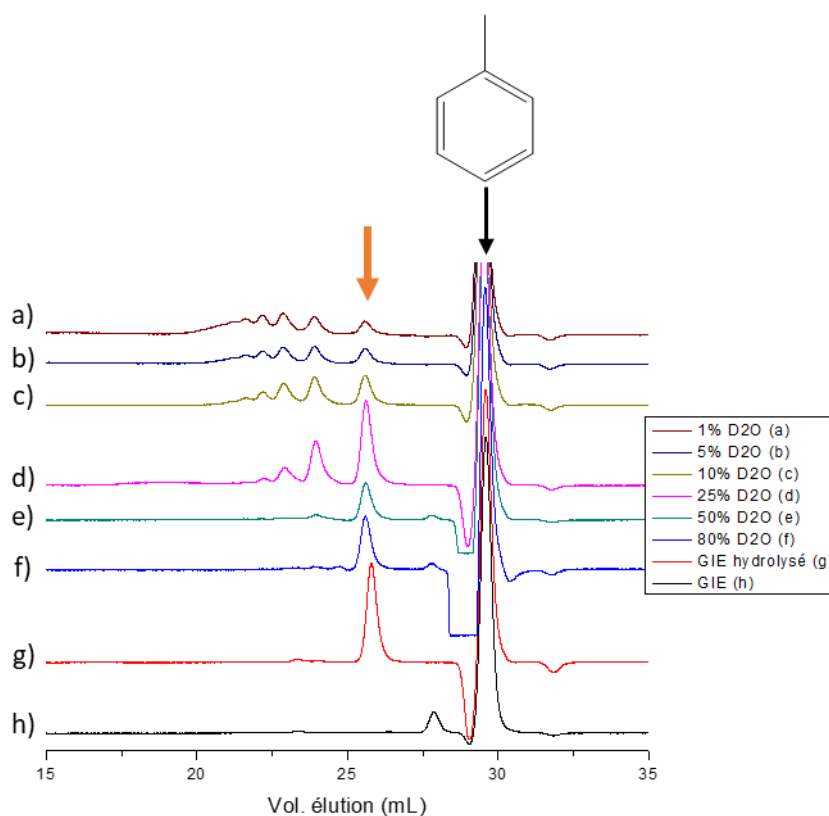


Figure 73 Influence du pourcentage massique de D₂O sur la distribution de masses molaires des produits de réactions pour le système réactif « GIE + Zn(BF₄)₂ + x% D₂O » (Analyse CES dans le THF, Flow Marker : Toluène)

Les analyses de chromatographie à exclusion stérique mettent en évidence la présence de GIE hydrolysé puisqu'un signal est visible au volume d'élution correspondant soit : 25,7mL, indiqué par une flèche. Ce signal est observé pour toutes les formulations, indiquant que la réaction d'hydrolyse a lieu, quel que soit le pourcentage initial en D₂O.

On observe également, dans le cas des formulations de pourcentages initiaux en D₂O inférieurs ou égales à 25%_{mass}, des signaux supplémentaires à plus faibles volumes d'élution qui correspondent à des composés de plus hautes masses molaires. Plus la teneur en D₂O initiale est faible, plus la masse molaire de ces produits est élevée.

Ainsi, pour les formulations dont la teneur initiale en D₂O est élevée (> 25%_{mass}), la disparition des fonctions époxyde résulte majoritairement en la formation de diols par réaction d'hydrolyse et la réaction d'oligomérisation n'a pas ou peu lieu puisqu'il n'y a pas de signaux supplémentaires en CES à plus forte masse molaire. En revanche, pour les milieux faiblement concentrés en D₂O (< 25%_{mass}), la consommation des fonctions époxyde semble conduire à la formation d'oligomères probablement par un mécanisme d'homopolymérisation cationique dans lequel l'eau joue aussi un rôle de facilitateur puisqu'elle conduit à la formation de diols qui peuvent servir d'amorceur selon le mécanisme AM (activated monomer, cf I.3).

On peut d'ailleurs souligner que le rendement des réactions d'hydrolyse/oligomérisation est beaucoup plus important (disparition complète des fonctions époxyde pour une teneur initiale en D₂O comprise entre 1 et 10%) comparé à celui où seule la réaction d'hydrolyse intervient (maximum de 50% de conversion des fonctions époxyde pour les formulations contenant plus de 50% de D₂O initialement). Cela montre que l'eau inhibe la conversion des fonctions époxyde par homopolymérisation.

En conclusion, deux réactions rentrent en compétition pour le système réactif « GIE + Zn(BF₄)₂ + x% D₂O ». L'hydrolyse semble favorisée pour des pourcentages élevés en eau (>50%). L'homopolymérisation (ou plutôt l'oligomérisation) est prédominante pour des pourcentages inférieurs à 25% en eau. La littérature relate que la polymérisation cationique des époxydes respecte deux mécanismes de propagation : l'AM (monomère activé) et l'ACE (fin de chaîne activé). Compte tenu de la possibilité de l'hydrolyse et donc de la formation de diol dans le milieu réactionnel, il peut être supposé que l'oligomérisation se fait principalement selon le mécanisme AM.

2) Étude de la réaction époxyde-alcool en milieu aqueux et en présence de Zn(BF₄)₂

Le but des expériences rapportées dans ce paragraphe est de décrire la réactivité des fonctions époxyde en milieu complexe et non conventionnel. Notamment, il s'agit de montrer s'il est possible ou non d'avoir une réaction d'ouverture de cycle avec des fonctions hydroxyle, en présence d'eau. Nous rappelons que dans ces conditions, l'ouverture du cycle époxyde par des fonctions hydroxyle est en compétition avec la réaction d'hydrolyse de la fonction époxyde mais également avec son homopolymérisation.

Dans un premier temps, nous avons utilisé des réactifs multifonctionnels : le BDE comme réactif époxyde et le dextrane ou le maltitol, comme réactifs portant les fonctions hydroxyle. Après réaction dans les conditions classiques ($T=140^{\circ}\text{C}$), nous avons observé à chaque fois une fraction soluble et une fraction insoluble dans l'eau. L'analyse (DSC, ATG, IRTF, RAMAN) de ces matériaux n'a pas permis de clairement conclure sur la formation de liaisons éther par réaction entre les fonctions époxyde et hydroxyle.

La méthodologie adoptée a donc consisté à faire réagir un réactif monoépoxyde (GIE) avec un réactif contenant au moins une fonction alcool, en milieu aqueux et en présence du catalyseur. Il est évident que comme les réactifs utilisés sont solubles dans l'eau, les conditions ne sont pas exactement comparables à celles du traitement des substrats cellulosiques. Néanmoins, il devrait permettre de conclure sur la faisabilité d'effectuer ou non cette réaction d'étherification en milieu aqueux, dans les conditions de dilution, de température et avec le catalyseur utilisé dans le procédé de traitement des textiles (cf Chapitre 3).

Concrètement, le GIE a été mis en réaction avec soit le PEG-OMe, soit le MG, en solution dans l'eau et en présence de catalyseur avec un rapport molaire $\text{GIE}/\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ égal à 14.

Comme pour l'étude du milieu réactionnel « époxyde + $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ + eau », les différentes formulations expérimentées sont traitées thermiquement à 120°C pendant 5 min en milieu clos. Afin de simuler l'évaporation de l'eau lors du traitement et d'évaluer l'influence de ce paramètre sur les réactions, idéalement, six formulations ont été développées, se différenciant entre elles par le pourcentage massique en D_2O : 80, 50, 25, 10, 5 et 1%.

iii. Utilisation du méthoxy de Poly(éthylène glycol)

Dans cette partie, seul un rapport molaire $\text{GIE}/\text{PEG-OMe}$ de 1 a été évalué. Pour ces conditions, aucun problème d'homogénéité du milieu réactionnel n'a été observé lors de la réalisation des formulations. Six formulations (à 80%, 50%, 25%, 10%, 5% et 1% massique en D_2O) ont donc été préparées puis traitées thermiquement (120°C , 5min).

Une analyse par RMN ^1H des différentes formulations traitées thermiquement a été entreprise et les spectres obtenus sont présentés en Figure 74.

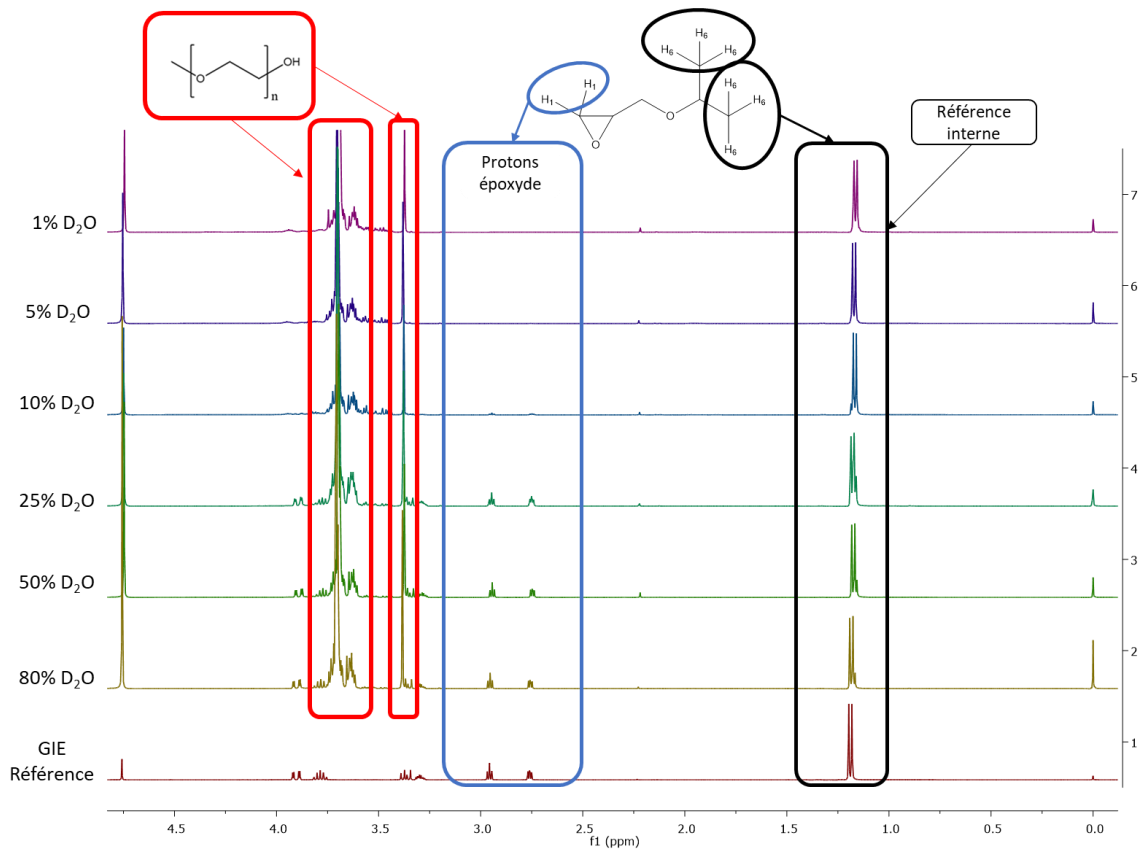


Figure 74 Spectres RMN ^1H des différentes formulations "GIE + PEG-OMe + $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ + $x\%$ D_2O " ayant subi un traitement thermique (120°C , 5min)

Sur les spectres RMN ^1H , la présence de PEG-OMe, dans toutes les formulations expérimentées, est confirmée par la présence des pics à 3,39ppm (caractéristiques des 3 protons du groupement méthyle) et de ceux présents entre 3,6 et 3,75ppm (caractéristiques des protons de la chaîne poly(éther)). La disparition des fonctions époxyde (à 2,76 et 2,96ppm) est quasi-totale pour les formulations ayant des pourcentages massiques en D_2O inférieurs à 25%. La Figure 75 représente l'évolution de la conversion (noté X) des fonctions époxyde en fonction du pourcentage massique en D_2O .

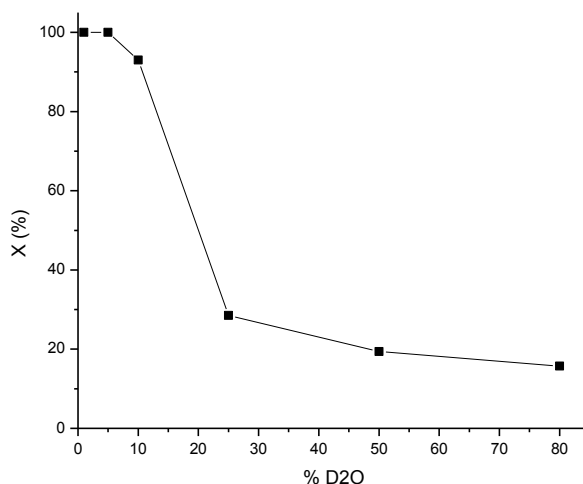


Figure 75 Effet du pourcentage massique initial en D_2O sur la conversion des fonctions époxyde dans les formulations « GIE + PEG-OMe + $Zn(BF_4)_2$ + $x\% D_2O$ » après un traitement thermique ($120^\circ C$, 5min)

On peut clairement identifier deux régimes en fonction du pourcentage initial en D_2O . Pour les pourcentages en D_2O supérieurs ou égaux à 25%, la consommation de fonctions époxyde est limitée puisque la conversion est inférieure à 28%. À l’opposé, pour des pourcentages en D_2O inférieurs à 10%, la consommation des fonctions époxyde est quasi-totale (conversion égale à 93% pour la formulation à 10% en D_2O) voire totale (pour des pourcentages inférieurs à 5%). L’appauvrissement en D_2O favorise donc la disparition des époxydes.

Ce constat est semblable à celui fait pour la même formulation sans PEG-OMe mais la conversion minimale des fonctions oxirane était de 45% (contre 20% dans ce milieu). De même, le saut de conversion des fonctions époxyde était constaté entre 25 et 50% dans le cas du milieu réactionnel précédent, contre 10 et 25% pour le milieu avec le PEG-OMe

Les différences peuvent être attribuées à des conditions expérimentales différentes entre les deux séries d’expérience. Notamment, la concentration en GIE dans les formulations contenant du PEG-OMe est 3,5 fois plus faible que celle utilisée dans les formulations sans alcool. La série d’expérience précédente a montré que la concentration en fonctions époxyde a un impact important sur la cinétique et les réactions impliquant la disparition de ces fonctions (cf IV. 1) ii.).

On peut également corréler ces résultats à la présence de PEG-OMe dans le milieu réactionnel. En effet, différents auteurs (Crivello et Tournilhac notamment) ont rapporté le pouvoir complexant des chaînes poly(éther), et plus particulièrement celui des éthers de type couronne, lors de la polymérisation cationique des époxydes [42], [57], [70]. L’ajout de ces composés permet une complexation des espèces amorceurs (H_3O^+) à température ambiante qui a pour conséquence de retarder la polymérisation de la formulation (Figure 76). On peut émettre l’hypothèse que les chaînes de PEG-OMe agissent de la même façon sur les espèces réactives. Tournilhac a aussi montré que l’ajout de PEG-OMe lors de la polymérisation cationique de la DGEBA ralentit fortement la propagation des chaînes.

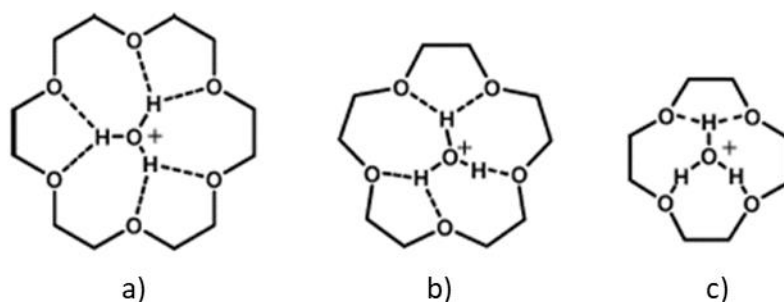


Figure 76 Formation de complexe entre l'amorceur H_3O^+ dans le cas de l'usage d'éther couronne 18-6 (a), 15-5 (b) et 12-4 (c) [70]

Les analyses RMN 1H ont été complétées par la caractérisation de la distribution de masses des formulations après le traitement thermique. La Figure 77 compare les chromatographes obtenus pour ces formulations à ceux du GIE, du produit d'hydrolyse du GIE et du PEG-OMe.

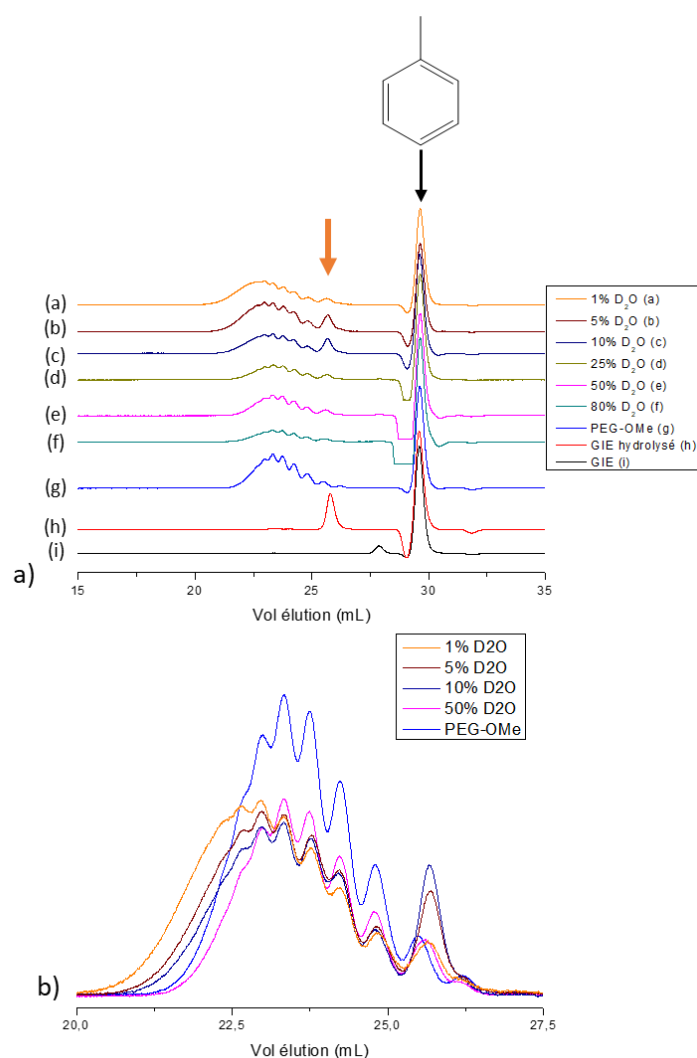


Figure 77 a) Comparaison des chromatographes obtenus à la suite des analyses CES (THF) des formulations « GIE + PEG-OMe + $Zn(BF_4)_2 + x\% D_2O$ » et de ceux du GIE, GIE hydrolysé et du PEG-OMe, b) Superposition des chromatographes du PEG-OMe et des formulations à 50, 10, 5 et 1% en D_2O pour un volume d'éluion compris entre 20 et 27,5mL.

Le produit d'hydrolyse du GIE est détecté pour les différentes formulations testées (en volume d'élution à 25,7mL marquée par une flèche orange Figure 77 a). Pour les signaux apparaissant à des volumes d'élution plus faibles, donc de masses molaires plus élevées, il est plus difficile de conclure du fait de la présence de PEG-OMe dans la formulation initiale. Néanmoins, un déplacement vers des volumes d'élution inférieurs à 22mL, donc des masses molaires plus élevées que le PEG-OMe initial, est observé pour les formulations à 10%, 5% et 1% en D₂O (Figure 77 b). Ce déplacement peut être dû au greffage du GIE sur le PEG-OMe ou à la présence d'oligomères de GIE. Afin d'identifier les différents produits de réactions présents dans les formulations, des caractérisations par spectrométrie de masse (ESI-ToF) ont été effectuées. La Figure 78 illustre le spectre obtenu pour l'analyse de la formulation « GIE + PEG-OMe + Zn(BF₄)₂ + 1% D₂O ».

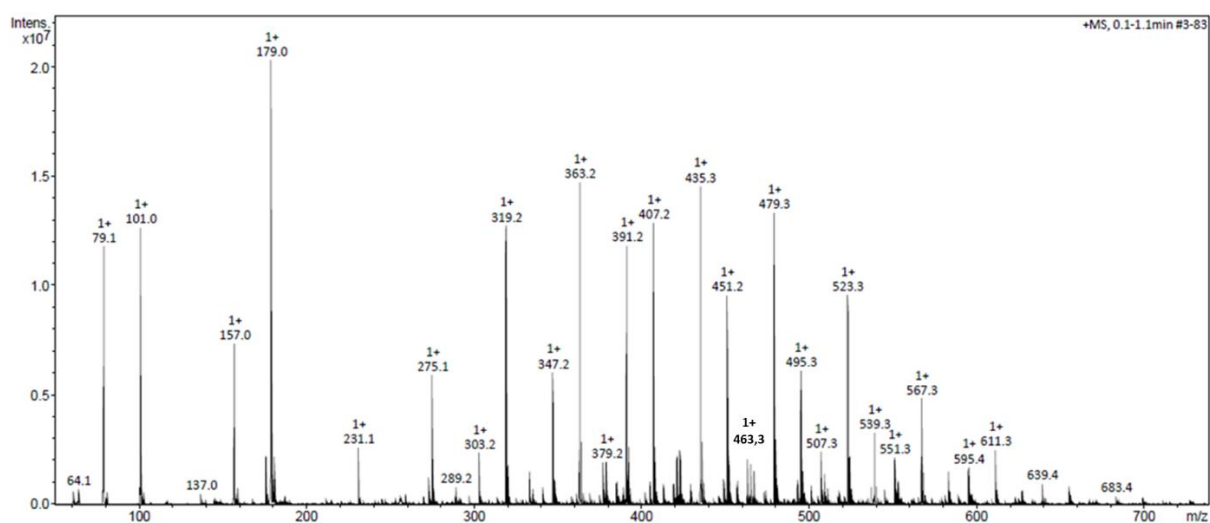
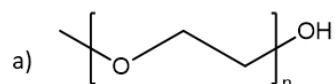


Figure 78 Spectre obtenu par analyse ESI-ToF de la formulation « GIE + PEG-OMe + Zn(BF₄)₂ + 1% D₂O » après traitement thermique (120°C, 5min) (DMSO)

Une multitude de composés est détectée dans cette formulation. Ces composés ont pu être attribués selon leur nature chimique :

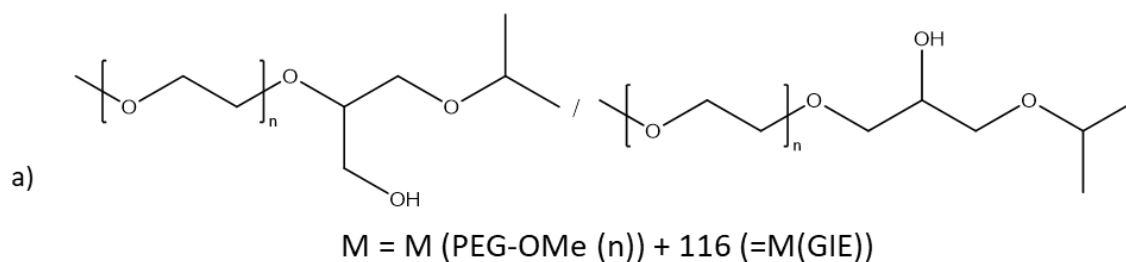
- Des chaînes de poly(éthylène glycol) méthoxy n'ayant pas réagi (Tableau 13)
- Des produits de l'éthérisation entre le poly(éthylène glycol) méthoxy et le GIE (Tableau 14)
- Des composés dont les masses molaires correspondent à des chaînes de PEG-OMe plus deux unités GIE (Tableau 15).

De plus, il faut noter la présence très probable (non relevée par le logiciel d'exploitation) de signaux correspondant à des oligomères de GIE sous forme de dimères, trimères et tétramères (Tableau 16).



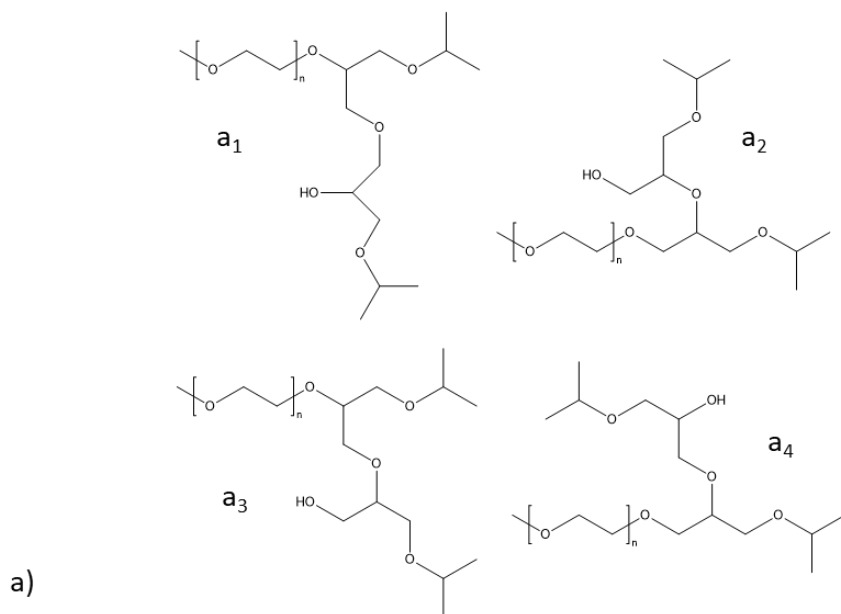
| M+Na ⁺ (m/z) | M (g/mol) | n (PEG-OMe) | M+Na ⁺ (m/z) | M (g/mol) | n (PEG-OMe) |
|-------------------------|-----------|-------------|-------------------------|-----------|-------------|
| 231,1 | 208,1 | 4 | 451,2 | 438,2 | 9 |
| 275,1 | 252,1 | 5 | 495,3 | 472,3 | 10 |
| 319,2 | 296,2 | 6 | 539,3 | 516,3 | 11 |
| 363,2 | 340,2 | 7 | 583,3 | 560,3 | 12 |
| b) 407,2 | 384,2 | 8 | | | |

Tableau 13 a) Structure chimique du PEG-OMe; b) attribution des pics observés lors de l'analyse de la formulation "GIE + PEG-OMe + Zn(BF₄)₂ + 1% D₂O" relatifs aux chaînes PEG-OMe



| M+Na ⁺ (m/z) | M (g/mol) | n (PEG-OMe) | M+Na ⁺ (m/z) | M (g/mol) | n (PEG-OMe) |
|-------------------------|-----------|-------------|-------------------------|-----------|-------------|
| 347,2 | 324,2 | 4 | 523,3 | 500,3 | 8 |
| 391,2 | 368,2 | 5 | 567,3 | 544,3 | 9 |
| 435,3 | 412,3 | 6 | 611,3 | 588,3 | 10 |
| b) 479,3 | 456,3 | 7 | | | |

Tableau 14 a) Structures chimiques des produits d'éthérification d'une chaîne de PEG-OMe par le GIE; b) attribution des pics observés lors de l'analyse de la formulation "GIE + PEG-OMe + Zn(BF₄)₂ + 1% D₂O" relatifs à ces produits

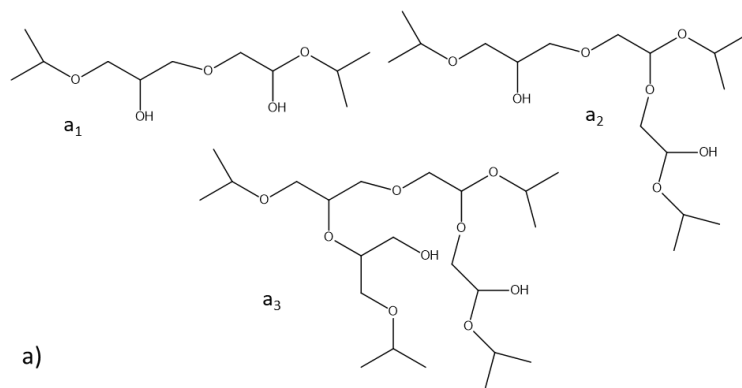


$$M = M(\text{PEG-OMe}(n)) + 232 (=2 \times M(\text{GIE}))$$

| $M + Na^+ (m/z)$ | $M (g/mol)$ | $n (\text{PEG-OMe})$ | $M + Na^+ (m/z)$ | $M (g/mol)$ | $n (\text{PEG-OMe})$ |
|------------------|-------------|----------------------|------------------|-------------|----------------------|
| 463,3 | 440,3 | 4 | 595,4 | 572,4 | 7 |
| 507,3 | 484,3 | 5 | 639,4 | 616,4 | 8 |
| 551,3 | 507,3 | 6 | 683,4 | 660,4 | 9 |
| 479,3 | 456,3 | 7 | | | |

b)

Tableau 15 a) Structures chimiques potentielles des produits issus d'une chaîne de PEG-OMe associée à deux GIE ; b) attribution des pics observés lors de l'analyse de la formulation "GIE + PEG-OMe + $Zn(BF_4)_2$ + 1% D_2O " relatifs à ces produits



$$M = n \times 116 (=M(\text{GIE}) + 18 (=M(\text{H}_2\text{O})))$$

| $M + Na^+ (m/z)$ | $M (g/mol)$ | n |
|------------------|-------------|-----|
| 273,2 | 250,2 | 1 |
| 389,3 | 366,3 | 2 |
| 505,3 | 482,3 | 3 |

b)

Tableau 16 a) Structures chimiques potentielles d'un dimère (a_1), trimère (a_2) et tétramère (a_3) de GIE ; b) attribution des pics observés lors de l'analyse de la formulation "GIE + PEG-OMe + $Zn(BF_4)_2$ + 1% D_2O " relatifs à ces produits

Le Tableau 14 énumère les différents produits (et leurs attributions) ayant une masse molaire correspondant à celle d'une chaîne PEG-OMe associée à deux GIE. Deux hypothèses sont émises quant à l'origine de ce type de produit :

- Deux réactions successives entre le GIE et une chaîne PEG-OMe. La première réaction entre le GIE et le PEG-OMe crée une fonction hydroxyle qui réagit ensuite avec une nouvelle molécule de GIE par étherification.
- La réaction de transfert lors de la dimérisation cationique du GIE par l'espèce nucléophile PEG-OMe (comme présenté sur la Figure 49).

L'analyse ESI-ToF a aussi été menée sur les formulations à 10 et 50% en D₂O (Annexe 6). Pour l'échantillon à 50% en D₂O, seul des pics attribués aux chaînes PEG-OMe ont été détectés. Dans le cas de l'échantillon à 10% en D₂O, la présence d'espèces assimilées aux chaînes PEG-OMe et aux produits de réactions entre le GIE et une chaîne PEG-OMe est relevée. Ces résultats confirment le caractère inhibiteur de l'eau vis-à-vis de l'étherification et de l'homopolymérisation.

Par le fait qu'on observe très peu d'oligomères, et que seul des produits mono-adduits soient détectés dans la formulation à 10% en D₂O, la première hypothèse, concernant l'origine des produits correspondant à la réaction entre une chaîne de PEG-OMe et deux GIE, semble la plus probable.

De l'ensemble de ces analyses (RMN, CES et ESI-ToF), certaines tendances et conclusions peuvent être dégagées :

- Pour des pourcentages en D₂O >25%, la consommation des fonctions époxyde est faible et se fait uniquement par hydrolyse.
- Pour des pourcentages inférieurs ou égaux à 10% en D₂O, la réaction des époxydes est quasi-totale voir complète (à partir de 5%). L'hydrolyse des fonctions époxyde est toujours constatée. Le produit d'étherification entre le GIE et le PEG-OMe est détecté pour ces pourcentages en D₂O. Des produits bi-adduits sont même remarqués pour la formulation à 1% D₂O. La présence d'oligomère n'a pas été relevé par le logiciel d'analyse.

De manière plus globale, il peut être retenu, que pour les conditions expérimentales fixées, la réaction d'étherification s'effectue dans le milieu réactionnel « GIE + PEG-OMe + Zn(BF₄)₂ + D₂O » pour des pourcentages en D₂O au moins inférieurs à 10%. À l'échelle du traitement défroissable sur substrat cellulosique, il semble que la réticulation ne peut se faire qu'à partir d'une certaine quantité d'eau évaporée. Avant ce stade, la principale consommation des fonctions époxyde est lié au phénomène d'hydrolyse. D'après l'étude de ce premier système, l'oligomérisation de l'époxyde semble être défavorisée lors de l'évaporation de l'eau.

iv. Utilisation du Méthyl-Glucose

Pour se rapprocher encore plus des conditions de traitement d'une surface de coton, nous avons poursuivi cette étude avec un monosaccharide dérivé du glucose : le méthyl glucose (MG). Ce composé est proche de l'unité de répétition de la cellulose et est constitué de 4 fonctions hydroxyle : 3 secondaires et 1 primaire. Ce composé est soluble dans l'eau et lorsqu'il réagit avec le GIE (réactif monofonctionnel), il ne peut pas former de réseau chimique covalent.

Pour cette étude, deux rapports molaires entre le MG et le GIE ont été exploités : 0,25 (1 MG : 4 GIE) et 0,5 (1 MG : 2 GIE). La solubilité du MG dans le milieu réactionnel a permis d'expérimenter trois formulations pour le premier des rapports précisés (80%, 50% et 25%_{mass} en D₂O) et deux pour le second (80% et 50%_{mass} en D₂O).

Comme pour l'évaluation du premier milieu réactionnel modèle, les différentes formulations ont été analysées par RMN ¹H, CES (THF) et ESI-ToF. La Figure 79 regroupe les spectres obtenus par analyse RMN ¹H des cinq formulations différentes.

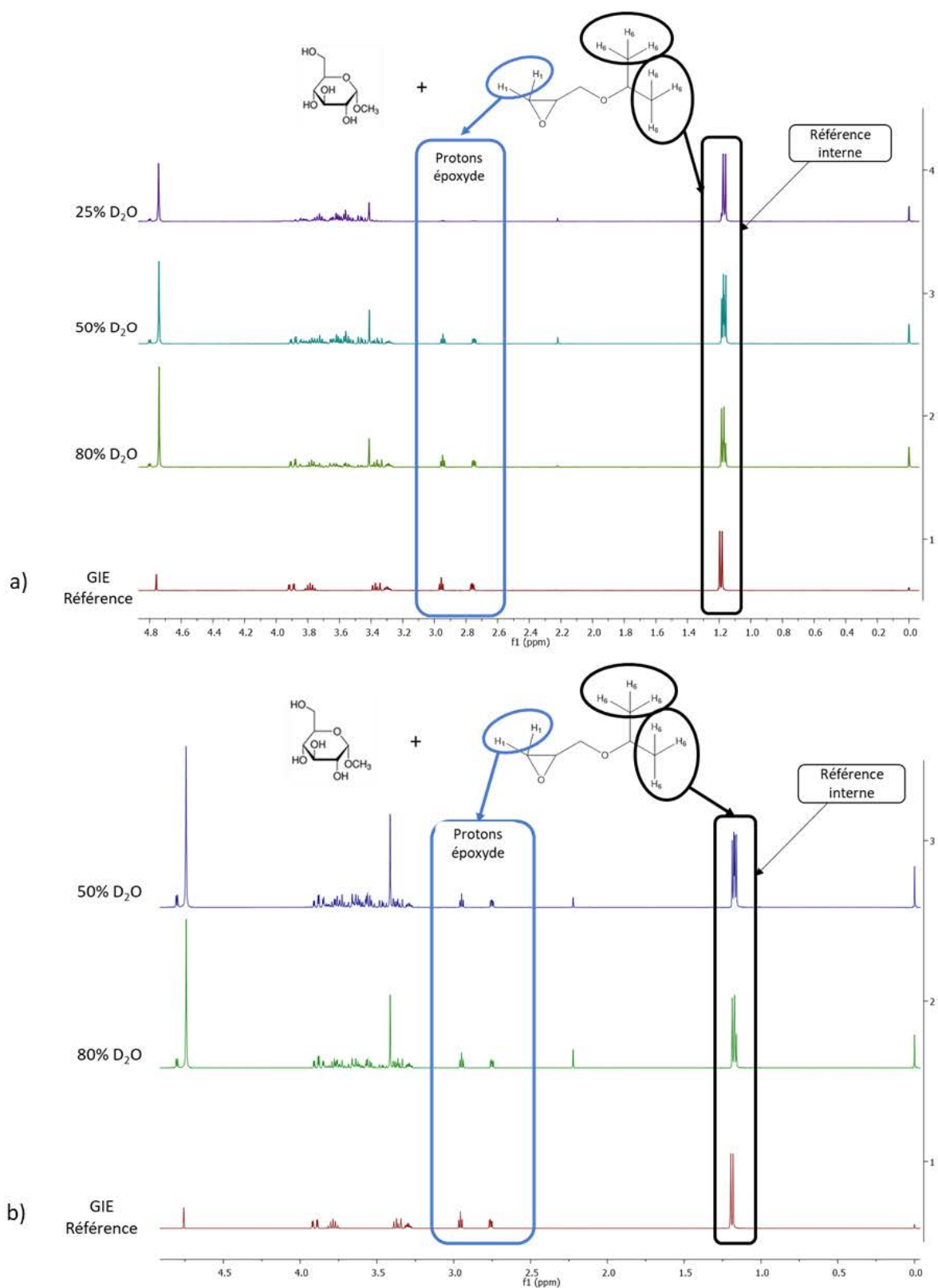


Figure 79 Spectres obtenus par analyses RMN ^1H des différentes formulations "GIE + MG + $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ + x% D_2O " présentant un rapport molaire entre le MG et le GIE égal à 0,25 (a) et égal à 0,5 (b) ayant subies un traitement thermique (120°C , 5min)

On rappelle que le signal à 1,2 ppm des protons (H_6 , en noir) des groupements méthyle du GIE est utilisé comme référence interne. L'intégrale de ce signal est comparée à celles des signaux

correspondants aux protons associés à la fonction époxyde à 2,75 et 2,9 ppm (H_1 , en bleu) et conduit à estimer la conversion (X) des fonctions époxydes selon la teneur en D_2O dans le mélange réactionnel initial (Figure 80).

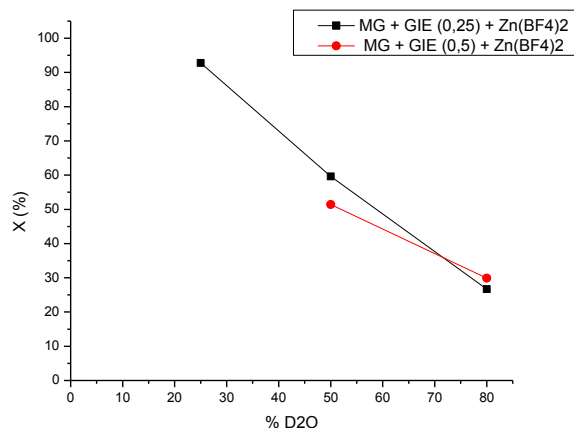


Figure 80 Variation de la conversion des fonctions époxyde dans les formulations « GIE + MG + $Zn(BF_4)_2$ + $x\%$ D_2O » après un traitement thermique ($120^\circ C$, 5min), en fonction du pourcentage massique en D_2O (MG/GIE=0,25 en noir ; MG/GIE=0,5 en rouge).

Comme pour les études précédentes et notamment celles avec le PEG-OMe, on observe que la conversion des fonctions époxyde augmente fortement lorsque le pourcentage initial en D_2O de la formulation diminue. Ainsi, dans le cas où le rapport molaire MG/GIE est de 0,25 et la teneur initiale en D_2O égale à 80%, la conversion des fonctions époxyde n'est que de 30%. Elle atteint 93% lorsque la teneur initiale en D_2O est de 25%, pour le même ratio molaire MG/GIE. La même tendance est observée pour le rapport molaire MG/GIE de 0,5. Les valeurs de conversion sont très proches entre les deux rapports molaires. On attribue cette observation au fait que la concentration en GIE dans la formulation soit similaire quel que soit le rapport molaire pour un pourcentage en D_2O fixé. Ainsi, la concentration en GIE est de 1mmol/g dans le cas de la formulation à 80% en D_2O pour le rapport molaire égal à 0,25, et elle est de 0,8mmol/g pour le même pourcentage en D_2O et un rapport molaire de 0,5.

La conversion des fonctions époxyde est très nettement supérieure à celle qui avait été observée lors de l'utilisation de PEG-OMe (à pourcentage en D_2O fixé) (cf Figure 75). Ce résultat est en faveur de l'hypothèse sur l'effet de complexation induit par les chaînes de poly(éthylène glycol) que nous avons soulevé dans le cas de l'utilisation du PEG-OMe.

La Figure 81 compare les chromatographes obtenus lors de l'analyse des différentes formulations « GIE + MG + $Zn(BF_4)_2$ + D_2O » avec ceux du GIE, du 3-(1-méthyléthoxy)1,2-propanediol (issu de l'hydrolyse volontaire du GIE) et du MG.

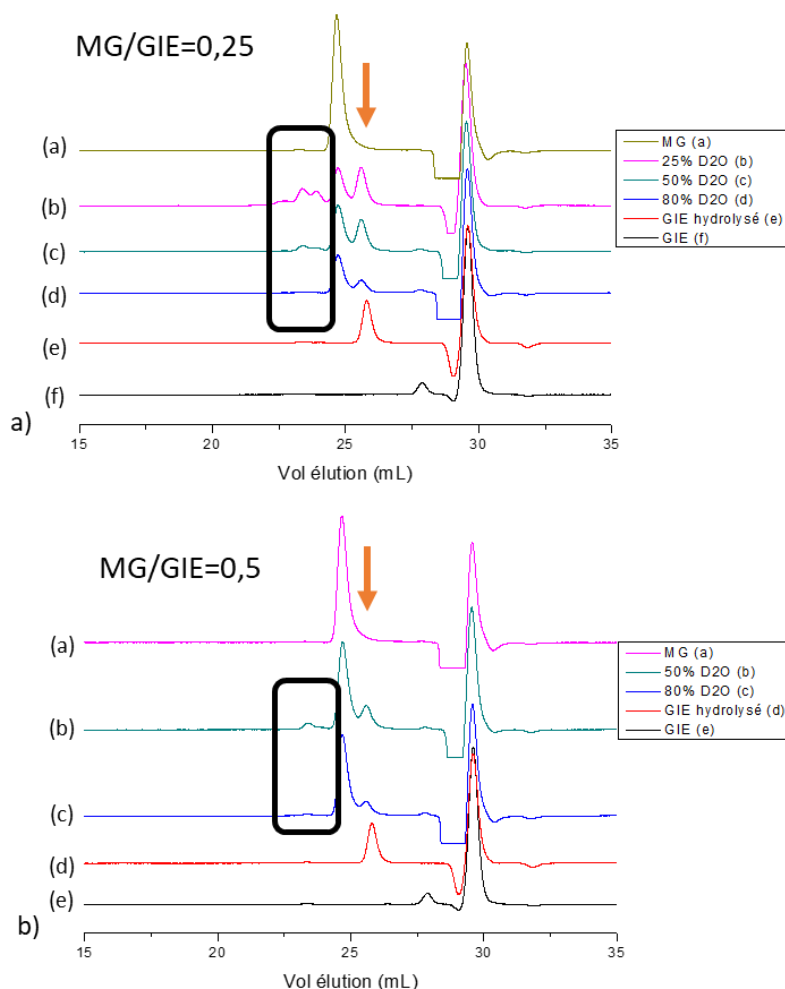


Figure 81 Comparaison des chromatographes obtenus à la suite des analyses CES (THF) des formulations « GIE + MG + $Zn(BF_4)_2 + x\% D_2O$ » et de ceux du GIE, GIE hydrolysé et du MG dans le cas du rapport molaire entre le MG et le GIE fixé à 0,25 (a) et 0,5 (b) (Flow Marker ; Toluène).

Les analyses CES des différentes formulations révèlent chacune la présence du produit d'hydrolyse du GIE, marqué sur la figure par la flèche orange (comme pour les milieux réactionnels précédemment évalués). Du méthyl glucose (MG) n'ayant pas réagi est aussi détecté (présence attribuée au pic ayant un volume d'élution égale à 25,2mL) dans toutes les formulations. Enfin, des espèces de plus haute masse molaire que le GIE ou le MG sont détectés pour des volumes d'élution autour de 25,2mL, (encadrées en noir sur la figure). Ils apparaissent pour un pourcentage en D_2O inférieur à 50% pour les deux rapports molaires expérimentés. Ces produits peuvent résulter de l'oligomérisation du GIE ou de la réaction d'éthérisation attendue entre le MG et le GIE. Afin d'identifier ces différentes espèces formées, des analyses ESI-ToF ont été effectuées sur certaines de ces formulations. La Figure 82 illustre les spectres obtenus pour les formulations présentant un pourcentage massique en D_2O fixé à 50% pour chacun des deux rapports molaires MG/GIE (0,25 et 0,5).

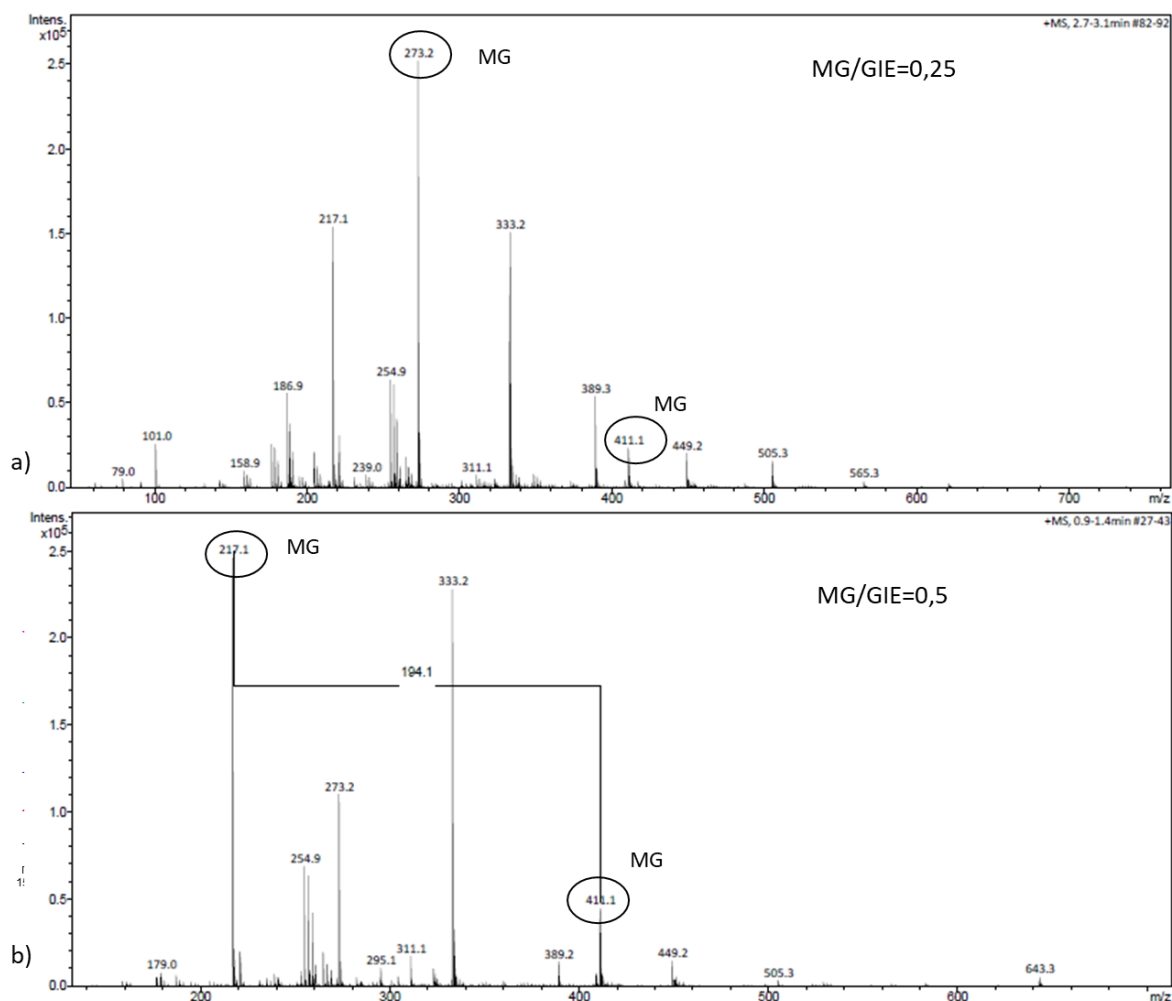


Figure 82 Spectres issus de l'analyse ESI-ToF des formulations « GIE + MG + Zn(BF₄)₂ + 50% D₂O » ayant subi un traitement thermique à 120°C pendant 5 min pour un rapport molaire entre le GIE et le MG de 0,25 (a) ou de 0,5 (b).

Les analyses ESI-ToF révèlent plusieurs pics qui se retrouvent dans les deux analyses. On peut notamment noter la présence du méthyl-glucose (pic détectés ayant un m/z égal à 217,1 (M+ Na⁺)) et du pic à 411,1 m/z (M+Na⁺) attribué à deux molécules de MG complexés par le cation Na⁺. Ces attributions ont été confirmées par l'analyse ESI-ToF du réactif de départ (Annexe 7). Les autres pics présents sur ces spectres ne sont pas significatifs de la présence des réactifs de départ et peuvent être attribués à deux types d'espèces, selon leurs masses molaires :

- Les produits des réactions entre le MG et le GIE (mono- et/ou multi-adduit) (Figure 83 a)
- Les oligomères de GIE (Figure 83 b)

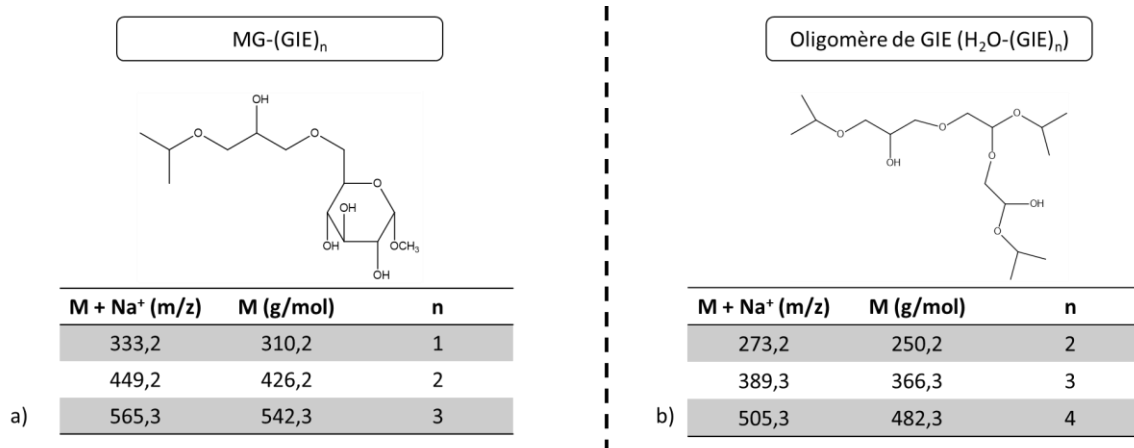


Figure 83 a) Structure chimique possible d'un mono-adduit MG-GIE et tableau attribuant les pics observés sur le spectrogramme aux différents produits de réaction entre le MG et le GIE, b) Structure chimique possible d'un trimère de GIE et tableau attribuant les pics observés sur le spectrogramme associés aux différents oligomères de GIE.

Les pics centrés à 273,2 ; 389,3 et 505,3 ont été attribués respectivement au dimère, trimère et tétramère de GIE dont la propagation a été amorcée par réaction avec l'eau ou terminée par réaction de transfert avec l'eau.

Les pics centrés à 333,2 ; 449,2 et 565,3 m/z sont attribués respectivement au mono-adduit (issu de la réaction d'une molécule de GIE sur une molécule MG), au di-adduit et au tri-adduit. Ces deux dernières espèces peuvent être issues de trois réactions différentes :

- L'éthérisation de deux ou trois fonctions hydroxyle du MG par le GIE (Figure 84 a).
- La réaction successive du GIE sur une même fonction hydroxyle du MG. Le di-adduit est obtenu par attaque nucléophile de la fonction hydroxyle créée lors de la formation du mono-adduit sur un GIE protoné (Figure 84 b).
- La réaction de transfert entre une chaîne GIE propageante (dimère ou trimère) et le MG (attaque nucléophile d'une fonction hydroxyle du MG sur la chaîne propageante) (Figure 84 c).

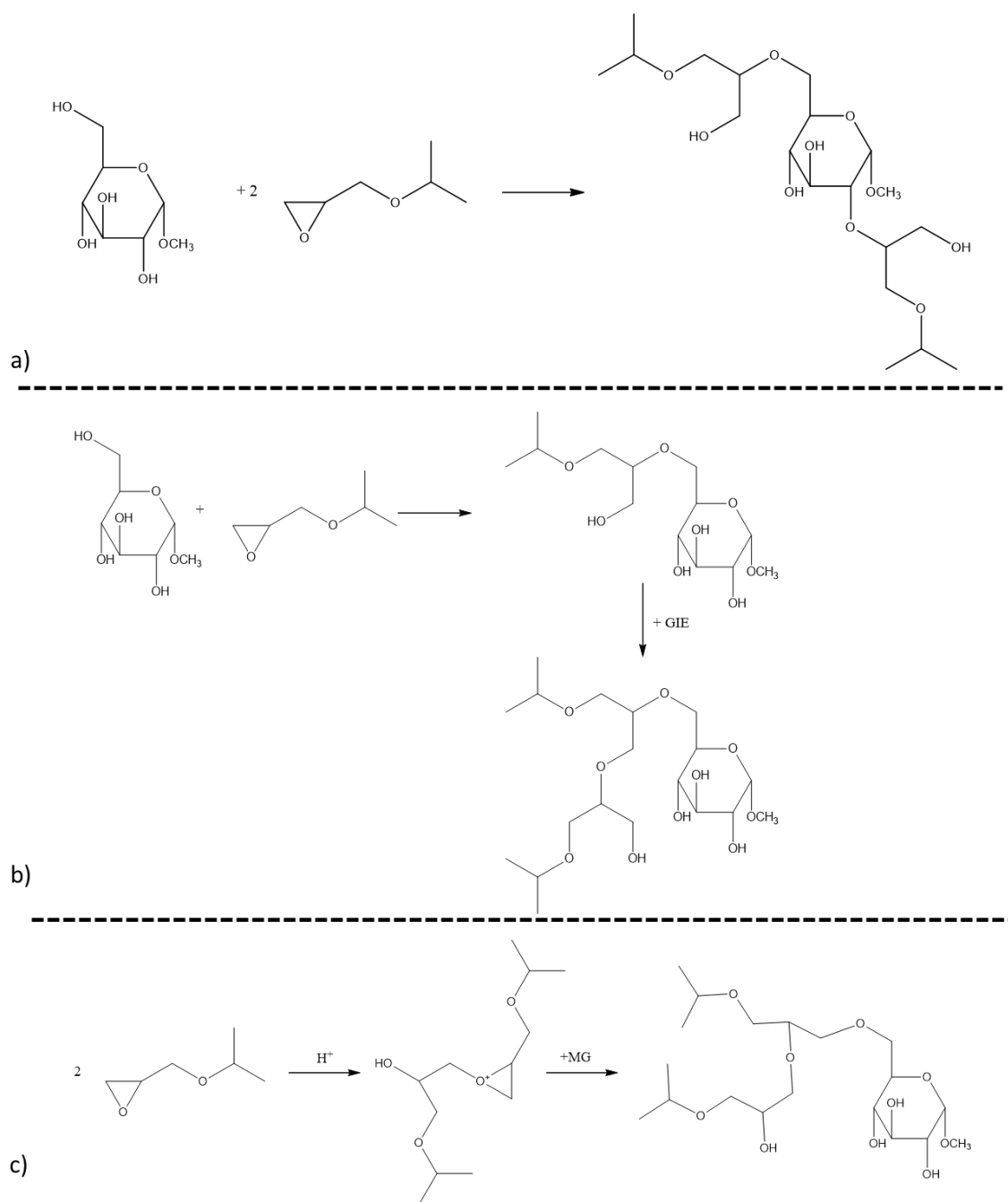


Figure 84 Schéma réactionnel possible pour la formation d'un di-adduit par double étherification simultanée (a), par étherification successive (b) ou par réaction de transfert (c)

Les analyses de spectrométrie de masse ne sont pas quantitatives dans l'absolu, cependant, il est possible d'observer ici une différence d'intensité des pics détectés lors de l'analyse des deux échantillons, qui est significative. Ainsi, l'augmentation de la quantité de MG entraîne une augmentation de la quantité du produit de la réaction entre le MG et le GIE (mono-adduit, $m/z=333,2$) comparativement au dimère de GIE ($m/z=273,2$) (Figure 82). De ce fait, nous pouvons penser que la réaction d'étherification est favorisée dans le milieu réactionnel contenant une plus grande quantité de MG.

En conclusion, la présence du produit d'hydrolyse de GIE, d'oligomère de GIE mais surtout de produits issus de l'éthérification entre le MG et le GIE a été mise en évidence, pour les deux rapports molaires MG/GIE utilisés. La présence de ces dernières espèces est très importante car elle confirme la possibilité d'éthérer un alcool modèle, de structure chimique très proche de la cellulose, par l'application d'une formulation réactive « époxyde + $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ + H_2O », couplé à un traitement thermique à haute température (120°C) sur un temps court (5min).

En résumé, l'étude de ces réactions modèles entre un composé époxyde mono-fonctionnel et différents alcools ou polyols a permis de démontrer que la réaction d'éthérification a bien lieu sur un temps court (5min) à une température modérée (120°C) en utilisant le catalyseur de référence présenté dans la littérature ($\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$). Toutefois, des réactions concomitantes ont été mises en évidence, comme :

- L'hydrolyse partielle des fonctions époxyde
- Des réactions d'oligomérisation (dans certaines conditions selon la nature de l'alcool modèle ainsi que le rapport molaire entre les fonctions époxyde et alcool)

V. Perspectives : recherche de nouveaux catalyseurs

Cette partie a pour objectif de rechercher de nouveaux catalyseurs pouvant permettre l'éthérisation d'un substrat cellulosique dans les conditions expérimentales définies précédemment (milieu aqueux, temps court inférieur ou égal à 5min et température élevée, $T > 100^{\circ}\text{C}$) tout en substituant l'emploi de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$. Des doutes subsistent sur la possible formation de HF dans les formulations aqueuses à base de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$. Des analyses RMN ^{19}F de formulations aqueuses à base de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ n'ont pas révélé la présence de HF en leur sein. Toutefois, nous avons souhaité rechercher de nouveaux catalyseurs pouvant substituer l'utilisation de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ pour nos travaux.

Pour se faire, nous nous sommes appuyés sur une méthodologie qui utilise l'analyse RAMAN pour valider le greffage covalent. Tout d'abord, cette approche a été validée dans le cas du $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, connu comme catalyseur efficace pour la réaction entre les époxydes et les hydroxyles de substrats cellulosiques. Nous avons ensuite testé des catalyseurs alternatifs au $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$.

1) Évaluation du greffage d'un composé époxyde sur substrat cellulosique en présence de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$

Dans la littérature, de nombreux travaux ont porté sur la fonctionnalisation de la cellulose [71]. Notamment, Mangiante *et al* ont fonctionnalisé des fibres de cellulose, provenant de pâtes de bois Kraft blanchis, par le bromure de propargyle en présence de soude dans un mélange d'isopropanol et d'eau (30/70) pendant 4h à 60°C (Figure 85) [71], [72]. Cette réaction a conduit au greffage d'un groupement alcyne, qui a pu être mis en évidence par analyse RAMAN. En effet, la liaison alcyne possède une bande de vibration très intense en RAMAN, à un nombre d'onde égal à 2115cm^{-1} . Étant donné que le spectre de la cellulose native n'interfère pas avec la fonction alcyne, la fonctionnalisation du substrat par le bromure de propargyle peut donc être simplement confirmée, par l'apparition d'un signal à 2115cm^{-1} sur le spectre obtenu par analyse RAMAN du substrat modifié.

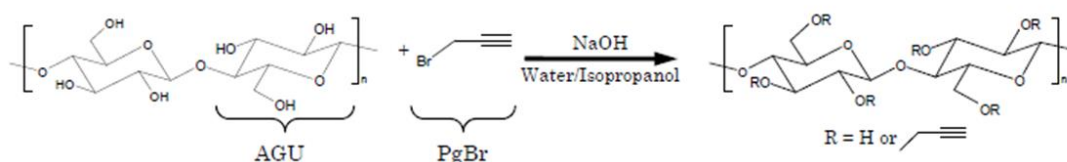


Figure 85 Schéma réactionnel de la fonctionnalisation de la cellulose par du bromure de propargyle [71]

En s'inspirant de ces travaux de caractérisation par RAMAN, le glycidyle éther de propargyle (GPE) a été choisi comme réactif car il possède une fonction alcyne détectable en RAMAN (Figure 86). De plus, la réactivité du GPE est, théoriquement, similaire à celle des époxydes testés dans les travaux de cette thèse (GIE, BDE, IDE, PEGDE). Cependant ce réactif modèle ne présente qu'une solubilité

partielle dans l'eau. Cette caractéristique peut limiter le phénomène d'hydrolyse et peut engendrer un dépôt hétérogène du composé sur le substrat.

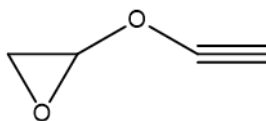


Figure 86 Structure chimique du glycidyle éther de propargyl (GPE)

Dans un premier temps, une formulation aqueuse de GPE (10%_{massique}) en présence de $Zn(BF_4)_2$ (1%_{massique}, $C= 0,028\text{mol/L}$) a été appliquée sur un tissu 100% coton. La température d'ébullition du GPE étant de 168°C (donnée fournisseur), la température de traitement a été fixée à 120°C (contre 140°C pour l'étude de Benerito *et al* [67]) et le temps de traitement thermique à 3min.

À la suite du traitement thermique, une étape de lavage a été effectuée par un mélange eau/acétone (1 :1) (un lavage dynamique suivi de trois lavages par immersion dans une solution eau/acétone pendant 20 minutes) afin d'éliminer les molécules de GPE non greffées ainsi que les molécules physisorbées. Les tissus coton traités et séchés après l'étape de lavage ont été analysés en microscopie confocale RAMAN. La microscopie confocale RAMAN présente l'intérêt de pouvoir analyser, par RAMAN, un échantillon sur un plan surfacique, mais surtout, en profondeur dans le volume de l'échantillon. Chaque spectre présenté dans cette partie est le spectre moyen de 10 analyses RAMAN effectuées sur une même fibre d'un échantillon.

Les spectres obtenus lors de l'analyse d'un coton non traité, d'un coton modifié par une formulation aqueuse 10% GPE + 1% $Zn(BF_4)_2$ et d'un substrat coton modifié par une formulation 10% GPE, sans catalyseur, sont comparés sur la Figure 87.

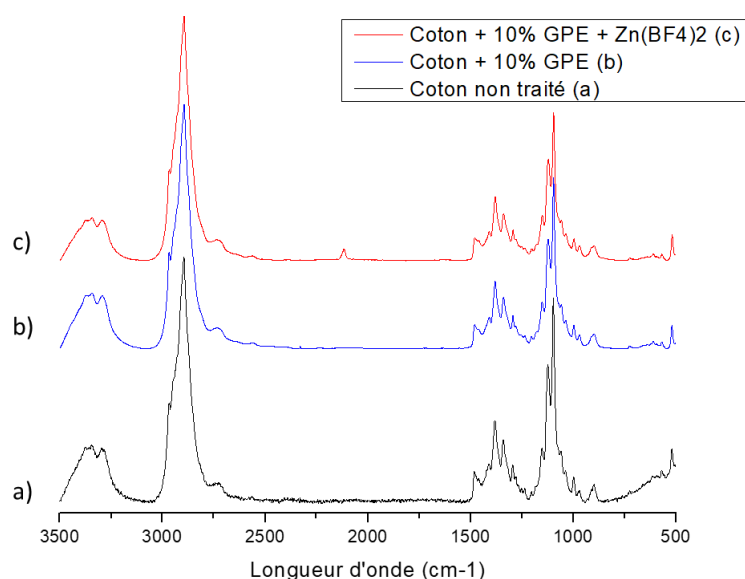


Figure 87 Comparaison des spectres obtenus lors de l'analyse RAMAN d'un coton non traité (a), d'un coton modifié par l'application d'une formulation aqueuse 10% GPE sans catalyseur (b) et d'un coton modifié par une formulation aqueuse "10% GPE + $Zn(BF_4)_2$ " (c). Rq : chaque spectre correspond à la moyenne de 10 analyses RAMAN

L'analyse du coton non traité présente les caractéristiques d'un substrat cellulosique (Figure 87 a). Les pics aux alentours de 1100 cm^{-1} sont attribués aux liaisons C-O-C et entre 1250 et 1500 cm^{-1} aux liaisons CH-OH. Le pic vers 2900 cm^{-1} est quant à lui représentatif des liaisons -CH. Les liaisons hydroxyle sont visibles par la présence de pics entre 3250 et 3500 cm^{-1} . À la suite de l'application d'un traitement à base de GPE seul sur le substrat (suivi de l'étape de lavage/séchage), aucune modification significative du spectre n'est relevée (Figure 87 b). En revanche, l'analyse du coton modifié par la formulation 10% GPE + $Zn(BF_4)_2$ met en évidence l'apparition d'un pic centré à 2117 cm^{-1} (Figure 87 c). L'apparition de ce pic confirme la présence de groupements alcyne sur le substrat. La possibilité d'adsorption du GPE a été exclue par le deuxième spectre servant de réaction « témoin ». La présence du groupement alcyne sur le substrat est donc exclusivement due au greffage du GPE sur le substrat. Le schéma du greffage du GPE sur la cellulose dans ces conditions est illustré en Figure 88.

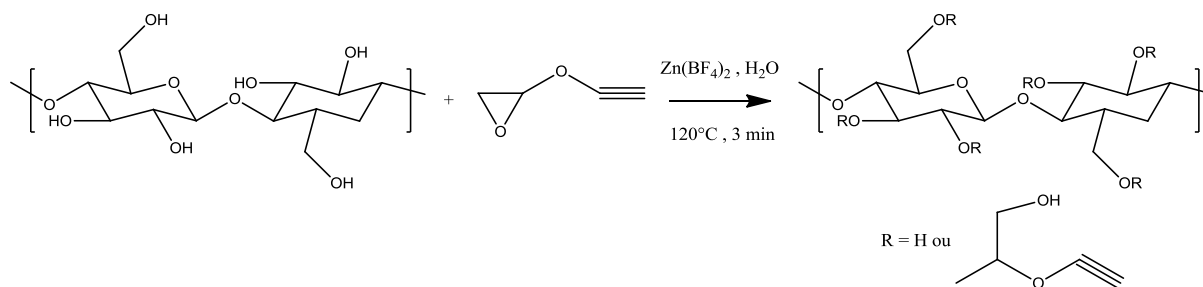


Figure 88 Schéma de la réaction entre le GPE et la cellulose lors du traitement en présence du $Zn(BF_4)_2$

Afin de compléter cette première étude, nous nous sommes proposés d'évaluer par cartographie, obtenue par microscopie confocale RAMAN, la distribution en surface et en profondeur du GPE greffé sur le tissu. Pour se faire, des cartographies RAMAN ont été effectuées dans un plan (xy) du tissu puis en profondeur (xz) sur une fibre de cellulose.

La Figure 89 présente la comparaison des cartographies, non normalisées, effectuées dans un plan (xy) du tissu coton non traité (a) et du tissu traité par la formulation « 10% GPE + Zn(BF₄)₂ » (b).

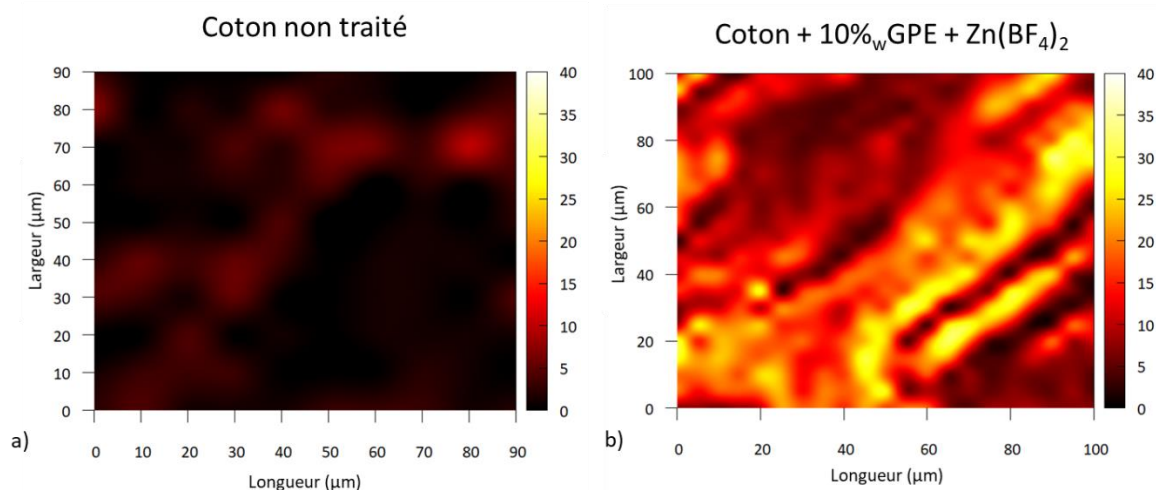


Figure 89 Comparaison des cartographies d'absorbance (non normalisée) à 2117 cm^{-1} obtenues suite à l'analyse RAMAN d'un coton non traité (a) et d'un coton modifié par la formulation 10%_w GPE + Zn(BF₄)₂ ($c=0,028\text{ mol/L}$) ($T=120^\circ\text{C}$, $t=3\text{ min}$) (b)

La présence de GPE greffé de façon covalente est reflétée par une augmentation de l'absorbance à 2117 cm^{-1} , révélée par une couleur vive (orange, jaune blanche) sur le cliché. La comparaison présentée en Figure 89 confirme la différence d'absorbance à 2117 cm^{-1} entre l'analyse du coton non traité et celui modifié par la formulation 10% GPE + Zn(BF₄)₂. L'augmentation de l'absorbance dans le cas du coton modifié confirme le greffage de GPE sur le plan surfacique du substrat. On constate, toutefois, une hétérogénéité de l'intensité du pic caractéristique du greffage du GPE. Cette hétérogénéité peut provenir de différentes sources :

- Le greffage hétérogène du GPE lié à sa solubilité partielle dans l'eau
- Les paramètres topographiques (rugosité, porosité, ...) du substrat. En effet, il est rappelé que le substrat est un tissé et donc présente une structure 3D non plate jouant donc sur la densité de matière analysée

La Figure 90 représente la cartographie (non normalisée) en profondeur de l'absorbance RAMAN à 2117 cm^{-1} d'une fibre du tissu coton modifié par la formulation aqueuse 10% GPE + Zn(BF₄)₂. La cartographie a été effectuée sur une profondeur de $50\mu\text{m}$ (avec un pas de $2\mu\text{m}$) et sur une longueur de $50\mu\text{m}$ (avec un pas de $2\mu\text{m}$).

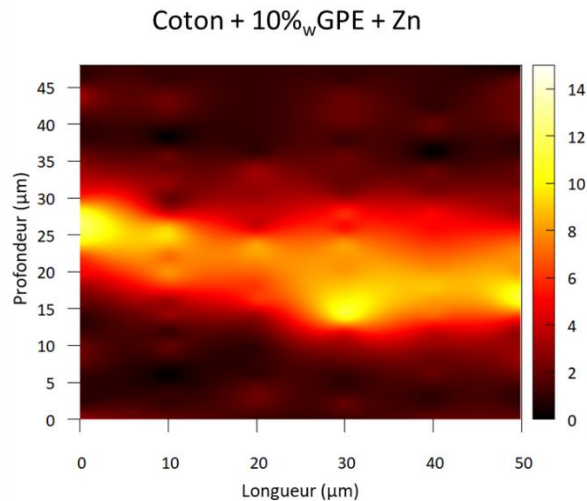


Figure 90 Cartographie en profondeur de l'absorbance RAMAN à 2117 cm^{-1} d'une fibre de coton traitée par du GPE (10%_{mass}) en présence de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ ($c=0,028\text{ mol/L}$), ($T=120^\circ\text{C}$, $t=3\text{ min}$)

La cartographie montre une augmentation forte de l'absorbance sur une profondeur de $10\mu\text{m}$. Cette augmentation de l'absorbance traduit la présence du GPE greffé sur cette profondeur. D'après la littérature, une fibre de coton présente un diamètre d'environ $20\mu\text{m}$ [73]. Les résultats présentés par cette cartographie montrent que le greffage du GPE se fait essentiellement au cœur de la fibre de coton sur cet échantillon.

Pour conclure notre étude sur le dépôt de GPE sur un tissu coton en présence de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, nous avons choisi d'analyser la cartographie surfacique normalisée du tissu coton traité (Figure 91). Pour tenir compte des fluctuations de la densité de matière de cellulose analysé, Mangiante et al ont proposé de normaliser le signal alcyne, à 2117 cm^{-1} , par un pic référant appartenant à la cellulose (à 1380 cm^{-1}) [71], [72]. De cette manière, ils ont montré dans leurs travaux une fonctionnalisation homogène en profondeur de la fibre dans leurs travaux. D'une manière équivalente, nous proposons une normalisation de la cartographie présentée en Figure 89 a) afin de conclure sur l'hétérogénéité observée précédemment (Figure 91).

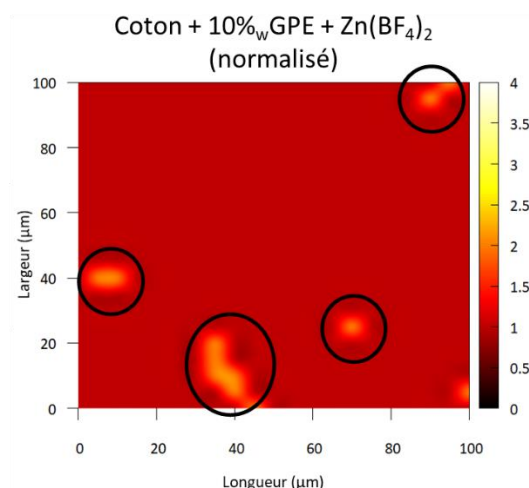


Figure 91 Cartographie de l'absorbance normalisée à 2117cm^{-1} de l'échantillon modifié par la formulation $10\%GPE + Zn(BF_4)_2$ ($c=0,028\text{mol/L}$) ($T=120^\circ\text{C}$, $t=3\text{min}$)

Le résultat de la Figure 91 montre que l'intensité du pic caractéristique du GPE est homogène partiellement sur le plan surfacique analysé à la suite de la normalisation de la cartographie. On peut donc interpréter que la principale origine de l'hétérogénéité constatée précédemment est la différence de densité de matière lors de l'analyse. Cependant on remarque des zones (entouré en noir sur la figure) pour lesquelles l'absorbance est plus élevée. Le dépôt hétérogène du GPE, dû à sa solubilité partielle dans l'eau, peut en être à l'origine.

2) Recherche de nouveaux catalyseurs

Comme mentionné précédemment, nous nous proposons de rechercher de nouveaux catalyseurs permettant le greffage d'époxydes en milieu aqueux sur un substrat cellulosique.

Dans ce but, vingt catalyseurs ont été testés dans cette partie. Afin de sélectionner les catalyseurs répondant à la problématique de substitution du $Zn(BF_4)_2$, des formulations aqueuses composées de 10% de GPE et d'une concentration en catalyseur égale à $0,028\text{mol/L}$ (identique à celle utilisée dans le cas du $Zn(BF_4)_2$) sont appliquées sur un tissu coton.

Dans cette étude, nous avons choisi comme catalyseurs potentiels :

- Des acides de Lewis
- Des acides de Brönsted
- Des bases de Brönsted

Le Tableau 17 récapitule les composés testés dans cette étude. Pour chaque composé, le symbole X est associé à une absence de greffage du GPE, le symbole V à un greffage de GPE, vérifié par analyse RAMAN. Les spectres RAMAN sont présentés en Annexe 8.

| Type de catalyseur | Catalyseur | Greffage de GPE | Type de catalyseur | Catalyseur | Greffage de GPE | |
|--------------------|---------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------------------|---------------------------------|---|
| Acide de Lewis | Sels de l'acide fluoroborique | X | Acide Fort | HBF ₄ | V | |
| | Acide de Brönsted | Halogénure de métaux | | V | HCl | X |
| X | | | Acide tartrique | H ₂ SO ₄ | V | |
| X | | | | Acide Acétique | X | |
| X | | | Acétate de zinc | X | | |
| X | | | Acide citrique | X | | |
| X | | | Acide glucuronique | X | | |
| Base de Brönsted | Sel de triflate | V | Acide carboxylique | Acide tartrique | V | |
| | | X | | Acide maléique | X | |
| | | X | | HPS | NaOH | X |
| | | X | | | Na ₂ CO ₃ | X |
| X | Na ₂ SO ₃ | X | | | | |
| X | HPS | X | | | | |

Tableau 17 Récapitulatif des catalyseurs expérimentés et des résultats du greffage de GPE lors de leurs utilisations.

Les halogénures de métaux sont des acides de Lewis ayant été employés, dans la littérature, comme amorceurs de la polymérisation cationique des époxydes [42]. En présence d'eau, ces composés peuvent former des protons H_3O^+ , permettant la formation d'ions oxonium. Pour ces composés et le HCl, le contre-ion Cl^- doit être trop nucléophile et réagit avec l'ion oxonium (fonction oxirane protonée) ce qui implique donc une consommation de l'espèce réactive. Leur emploi s'est avéré inefficace pour notre problématique.

Une augmentation de l'intensité à 2117 cm^{-1} est constatée dans le cas de l'acide sulfurique pour une concentration fixée à $0,056\text{ mol/L}$. Néanmoins, le greffage de GPE est associé à un fort jaunissement du tissu et à une forte dégradation des propriétés mécaniques du substrat. Ce catalyseur ne convient pas à notre étude.

L'utilisation d'espèces basiques, et notamment de la soude, très utilisée en tant que catalyseur de la réaction époxyde-alcool en milieu aqueux, a aussi été évaluée. Aucun résultat positif n'a été obtenu pour ces espèces. La littérature rapporte que les propriétés défroissables obtenues en catalyse acide (utilisation de $Zn(BF_4)_2$) sont meilleures que celles obtenues en catalyse basique (utilisation de NaOH) [9]. Les résultats de notre étude confirment les observations faites dans la littérature. Les temps et températures de réaction utilisés lors du traitement textile (t court, T élevée) ne semblent pas adaptés à ce type de catalyse.

Quatre acides carboxyliques (acide citrique, glucuronique, tartrique, maléique), ont été testés. Reinhardt et al. ont montré que ces catalyseurs procuraient des propriétés défroissables à un tissu mais qu'elles étaient plus faibles que dans le cas de l'usage de $Zn(BF_4)_2$ [74]. Dans notre étude, seul l'usage de l'acide tartrique a permis de greffer du GPE sur le substrat (dont la détection reste très faible). L'acidité de ces composés ne semble donc pas suffisante pour protoner de manière efficace les fonctions époxyde (pK_a compris entre 3,5 et 6).

Comme le $Zn(BF_4)_2$ est efficace comme catalyseur, nous avons choisi de tester directement l'acide fluoroborique qui est un intermédiaire formé par hydrolyse lors de la réaction en milieu aqueux. Nous avons également testé les sels de cuivre et de fer de l'acide fluoroborique. Le GPE est détecté par RAMAN lors de l'usage de l'acide fluoroborique et du sel cuivrique alors qu'aucune trace de GPE n'est constatée dans le cas du tétrafluoroborate de fer. La nature du cation associée à l'anion BF_4^- a donc un impact important sur la formation de l'ion oxonium intermédiaire.

Le pH de la solution en HBF_4 est égal à 2. L'hydrolyse des fonctions époxyde est rapide dans ces conditions, d'après la littérature [19]–[21]. Il est probable que le caractère non miscible du GPE dans l'eau inhibe en partie cette hydrolyse, et permette donc le greffage du GPE sur le tissu lors de l'utilisation de ce catalyseur.

Récemment dans la littérature, Satoh a décrit l'utilisation de triflate de zinc en substitut du tétrafluoroborate de zinc comme amorceur de polymérisation cationique du méthoxystyrène dans l'eau [75]. L'usage de ce composé pour notre application permet le greffage de GPE sur le substrat.

Les résultats obtenus pour le tétrafluoroborate, le triflate et le chlorure de zinc montrent que le groupement lié au cation Zn^{2+} est très important. Les groupements triflate et tétrafluoroborate présentent un caractère nucléophile moins important que le contre-ion Cl^- , ce qui permet au GPE d'être greffé sur le substrat cellulosique. L'utilisation de triflate semble donc très intéressante pour substituer l'emploi de $Zn(BF_4)_2$. Des premières expériences de traitement à base de triflate ont été effectuées sur le tissu d'étude.

De tous les catalyseurs testés lors de nos travaux, il semble que seul l'utilisation de triflate de zinc soit intéressant dans l'objectif de substituer le $Zn(BF_4)_2$ (possible libération de HF dans la formulation).

Conclusions

Les travaux présentés dans ce chapitre ont pour but d'améliorer la compréhension des réactions mises en jeu dans le milieu réactionnel « époxyde + alcool + $Zn(BF_4)_2$ + D_2O », représentant l'application d'une formulation époxyde aqueuse sur un substrat cellulosique. Trois réactions ont été envisagées : l'hydrolyse, l'homopolymérisation et surtout l'éthérification (souhaitée pour la réticulation des chaînes de cellulose). Aucune information n'ayant été obtenue dans la littérature sur le système complet, chacune de ces réactions a été présentée à travers une étude bibliographique.

Les réactifs, employés lors des travaux présentés dans ce manuscrit, ont été sélectionnés puis caractérisés par RMN 1H , CES et ESI-ToF. Notamment, nous avons mis en évidence la présence de sous-produits dans l'IDE commercial. L'analyse RMN 1H des réactifs de départ permet de révéler les signaux propres à la présence de fonctions époxyde ainsi que ceux dus à des possibles références internes. La présence de ces deux signaux est essentielle afin de suivre la stabilité des fonctions époxyde dans un milieu réactionnel.

L'application de formulations aqueuses réactives « époxyde + $Zn(BF_4)_2$ » sur un substrat modèle (papier whatmann) a prouvé l'intérêt de ce type de formulation à être employée en tant qu'agent pour la suite du projet et ce quelle que soit la nature de l'époxyde (BDE, IDE ou PEGDE).

L'étude de formulations réactives a prouvé que les fonctions époxyde étaient stables à température ambiante (température de stockage) et sur un temps court à haute température ($140^\circ C$). Le second résultat montre qu'une grande quantité de fonctions époxyde est capable de réagir avec les fonctions hydroxyle de la cellulose, pendant le traitement thermique.

L'eau présente un caractère inhibiteur de réaction et a une grande influence sur les réactions mises en jeu dans le milieu réactionnel. En absence d'alcool dans le milieu, une forte concentration en eau (>50%) entraîne une faible réactivité des fonctions époxyde. Les fonctions sont alors consommées par hydrolyse. À faible concentration en eau (<25%), la quasi-totalité, voire la totalité des fonctions époxyde est consommée par hydrolyse et surtout par oligomérisation. En présence d'alcool, l'eau agit de la même manière sur la conversion des fonctions époxyde. L'hydrolyse ainsi que la réaction d'éthérification ont toujours été confirmées par caractérisation des formulations. Selon la nature de l'alcool (MG ou PEG-OMe) et du rapport molaire entre l'alcool et le composé époxyde, l'oligomérisation peut être observée.

Enfin, l'utilisation d'un époxyde fonctionnalisé alcyne couplé à l'analyse par microscopie confocal RAMAN a permis de mettre en évidence le greffage de composés époxyde lors de l'utilisation de $Zn(BF_4)_2$. Une étude sur la localisation du greffage montre que le GPE est détecté au cœur de la fibre et que son dépôt surfacique est partiellement homogène (Hétérogénéité causée par la solubilité partielle du GPE dans l'eau). Cette expérience a été utilisée afin de rechercher de nouveaux catalyseurs pouvant

substituer l'usage de tétrafluoroborate de zinc (possible libération de HF non relevé par analyses RMN ^{19}F). L'usage de triflate de zinc conduit sur des résultats très intéressants, cependant, son utilisation dans des traitements « easy-care » n'a pas pu être caractérisée.

Références

- [1] A. K. Roy Choudhury, “9 - Easy-care finishing BT - Principles of Textile Finishing,” in *Woodhead Publishing Series in Textiles*, Woodhead Publishing, 2017, pp. 245–284.
- [2] P. Roshan, *Functional Finishes for Textiles*. 2015.
- [3] C. McKerron, “Focuses on formaldehyde,” *Chem. Week*, vol. 140, p. 15, 1987.
- [4] W. D. Schindler and P. J. Hauser, *Chemical finishing of textiles*. .
- [5] G. S. Buck and F. A. McCord, “Crease-Resistance and Cotton,” *Text. Res. J.*, vol. 19, no. 4, pp. 216–247, Apr. 1949.
- [6] F. S. Perkerson, W. A. Reeves, and V. W. Tripp, “Some Studies on the Cross-Linking of Cotton Cellulose,” *Text. Res. J.*, vol. 30, no. 12, pp. 944–954, Dec. 1960.
- [7] H. Petersen, “The chemistry of crease-resist crosslinking agent,” *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, vol. 17, no. 1, pp. 7–22, Jun. 1987.
- [8] R. R. Benerito, B. G. Webre, and J. B. McKelvey, “A Study of Reactions between Cotton Cellulose and Difunctional Epoxides,” *Text. Res. J.*, vol. 31, no. 9, pp. 757–769, Sep. 1961.
- [9] E. W. Jones and J. A. Rayburn, “Crosslinking of cotton cellulose with diglycidyl ether,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 5, no. 18, pp. 714–720, Nov. 1961.
- [10] C. W. Schroeder and F. E. Condo, “Epoxy Resins in the Crease Proofing of Cotton,” *Text. Res. J.*, vol. 27, no. 2, pp. 135–145, Feb. 1957.
- [11] F. A. Long and J. G. Pritchard, “Hydrolysis of Substituted Ethylene Oxides in H₂O¹⁸ Solutions¹,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, no. 12, pp. 2663–2667, Jun. 1956.
- [12] J. G. Pritchard and F. A. Long, “Hydrolysis of Ethylene Oxide Derivatives in Deuterium Oxide-Water Mixtures¹,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, no. 23, pp. 6008–6013, Dec. 1956.
- [13] J. G. Pritchard and F. A. Long, “Kinetics and Mechanism of the Acid-catalyzed Hydrolysis of Substituted Ethylene Oxides¹,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, no. 12, pp. 2667–2670, Jun. 1956.
- [14] F. A. Long, J. G. Pritchard, and F. E. Stafford, “Entropies of Activation and Mechanism for the Acid-catalyzed Hydrolysis of Ethylene Oxide and its Derivatives¹,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 79, no. 10, pp. 2362–2364, May 1957.
- [15] R. E. Parker and N. S. Isaacs, “Mechanisms Of Epoxide Reactions,” *Chem. Rev.*, vol. 59, no. 4, pp. 737–799, Aug. 1959.
- [16] R. J. Berni, R. R. Benerito, and H. M. Ziifle, “Kinetics of the Zinc Fluoroborate and Hydrogen Ion Catalyzed Hydrolyses of the Diglycidyl Ether of 1,4-Butanediol and of Diglycidyl Ether 1a,”

- J. Phys. Chem.*, vol. 69, no. 6, pp. 1882–1888, Jun. 1965.
- [17] J. Koskikallio and E. Whalley, “Pressure effect and mechanism in acid catalysis. Part 3.- Hydrolysis of epoxides,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 55, no. 0, pp. 815–823, 1959.
- [18] J. G. Pritchard and I. A. Siddiqui, “Activation parameters and mechanism of the acid-catalysed hydrolysis of epoxides,” *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, vol. 0, no. 4, p. 452, Jan. 1973.
- [19] R. R. Benerito, H. M. Ziifle, and R. J. Berni, “Kinetics of the fluoroboric acid catalyzed hydrolysis of butadiene diepoxide,” *J. Phys. Chem.*, vol. 73, no. 5, pp. 1216–1220, May 1969.
- [20] H. M. Ziifle, R. J. Berni, and R. R. Benerito, “Kinetics of the zinc fluoborate- and hydrogen ion-catalyzed hydrolyses of butadiene diepoxides,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 169–179, Jan. 1965.
- [21] H. M. Ziifle, R. J. Berni, R. R. Benerito, and H. M. Ziifle, “Kinetics of the Zinc Fluoroborate and Hydrogen Ion Catalyzed Hydrolyses of the Diglycidyl Ether of 1,4-Butanediol and of Diglycidyl Etherla,” pp. 1882–1888, 1964.
- [22] P. Sallet, “Modification chimique de surface de microcapsules de parfum en vue d’une vectorisation ciblée,” 2017.
- [23] J. Biggs, N. B. Chapman, A. F. Finch, and V. Wray, “Mechanism of acid-catalysed alcoholysis of epoxides. Part I. Reactions of substituted (1,2-epoxyethyl)benzenes,” *J. Chem. Soc. B Phys. Org.*, no. 0, pp. 55–63, 1971.
- [24] S. Sekiguchi, K. Matsui, and Y. Yasuraoka, “Ring-opening Reactions of Cyclic Ethers. VIII. Acid-catalyzed Ring-opening Reactions of Isobutylene Oxide in Alcohols,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 43, no. 8, pp. 2523–2526, 1970.
- [25] W. Tänzer, S. Reinhardt, and M. Fedtke, “Reaction of glycidyl ethers with aliphatic alcohols in the presence of benzyl dimethylamine,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 34, no. 16, pp. 3520–3525, Jan. 1993.
- [26] A. S. Capes, A. T. Crossman, L. A. Webster, M. A. J. Ferguson, and I. H. Gilbert, “Investigation of copper(II) tetrafluoroborate catalysed epoxide opening,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 52, no. 52, pp. 7091–7094, Dec. 2011.
- [27] L. Shechter and J. Wynstra, “Glycidyl Ether Reactions with Alcohols, Phenols, Carboxylic Acids, and Acid Anhydrides,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 48, no. 1, pp. 86–93, Jan. 1956.
- [28] H. C. Chitwood and B. T. Freure, “The Reaction of Propylene Oxide with Alcohols,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 68, no. 4, pp. 680–683, Apr. 1946.
- [29] * José Barluenga, Henar Vázquez-Villa, and Alfredo Ballesteros, and J. M. González, “Copper(II) Tetrafluoroborate Catalyzed Ring-Opening Reaction of Epoxides with Alcohols at

Room Temperature,” 2002.

- [30] D. B. G. Williams and M. Lawton, “Aluminium triflate: a remarkable Lewis acid catalyst for the ring opening of epoxides by alcohols†,” pp. 3269–3272, 2006.
- [31] S. Sekiguchi, Y. Hasegawa, K. Nakamura, K. Matsui, and K. Nagahama, “Ring-opening Reactions of Cyclic Ethers. IX. Molecular Weight Distribution of Adducts in the Acid-catalyzed Reactions of Epichlorohydrin with Alcohols,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 49, no. 6, pp. 1638–1641, 1976.
- [32] J. Biggs, N. B. Chapman, and V. Wray, “Mechanism of acid-catalysed alcoholysis of epoxides. Part III. Alcoholysis of 1,2-epoxypropane, 1,2-epoxy-3-phenoxypropane, 1,2-epoxy-3-phenylpropane, and 2,3-epoxypropan-1-ol,” *J. Chem. Soc. B Phys. Org.*, vol. 0, no. 0, p. 66, Jan. 1971.
- [33] J. Biggs, N. B. Chapman, and V. Wray, “Mechanism of acid-catalysed alcoholysis of epoxides. Part IV. Methanolysis of D(+)-(1,2-epoxyethyl)benzene,” *J. Chem. Soc. B Phys. Org.*, vol. 0, no. 0, p. 71, Jan. 1971.
- [34] Y. G. Yatluk, A. L. Suvorov, E. A. Khrustaleva, and S. V. Chernyak, “Reaction of 2,3-Epoxypropyl Ethers with 1-Butanol,” *Russ. J. Org. Chem.*, vol. 40, no. 6, pp. 769–772, Jun. 2004.
- [35] G. Prestat, C. Baylon, M.-P. Heck, and C. Mioskowski, “Lewis acid-catalyzed regioselective opening of vinyl epoxides by alcohols,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 41, no. 20, pp. 3829–3831, May 2000.
- [36] T. T. Nielsen, V. Wintgens, C. Amiel, R. Wimmer, and K. L. Larsen, “Facile Synthesis of β -Cyclodextrin-Dextran Polymers by ‘Click’ Chemistry,” *Biomacromolecules*, vol. 11, no. 7, pp. 1710–1715, Jul. 2010.
- [37] N. Pahimanolis, A.-H. Vesterinen, J. Rich, and J. Seppala, “Modification of dextran using click-chemistry approach in aqueous media,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, no. 1, pp. 78–82, Aug. 2010.
- [38] G. Panariello, R. Favalaro, M. Forbicioni, E. Caputo, and R. Barbucci, “Synthesis of a New Hydrogel, Based on Guar Gum, for Controlled Drug Release,” *Macromol. Symp.*, vol. 266, no. 1, pp. 68–73, 2008.
- [39] K. Hemmati, A. Masoumi, and M. Ghaemy, “Synthesis and characterization of pH-responsive nanohydrogels as biocompatible drug carriers based on chemically modified tragacanth gum polysaccharide,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 104, pp. 85310–85318, Oct. 2015.
- [40] A. V. Reis, A. R. Fajardo, I. T. A. Schuquel, M. R. Guilherme, G. J. Vidotti, A. F. Rubira, and E. C. Muniz, “Reaction of Glycidyl Methacrylate at the Hydroxyl and Carboxylic Groups of

- Poly(vinyl alcohol) and Poly(acrylic acid): Is This Reaction Mechanism Still Unclear?," *J. Org. Chem.*, vol. 74, no. 10, pp. 3750–3757, May 2009.
- [41] K. Tomihata and Y. Ikada, "Preparation of cross-linked hyaluronic acid films of low water content," *Biomaterials*, vol. 18, no. 3, pp. 189–195, Feb. 1997.
- [42] T. Vidil, S. Musso, A. Robisson, and L. Leibler, "Progress in Polymer Science Control of reactions and network structures of epoxy thermosets," vol. 62, pp. 126–179, 2016.
- [43] G. Odian, "Ring-Opening Polymerization," in *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc., 2004, pp. 544–618.
- [44] U. Bulut and J. V. Crivello, "Investigation of the Reactivity of Epoxide Monomers in Photoinitiated Cationic Polymerization," *Macromolecules*, vol. 38, no. 9, pp. 3584–3595, May 2005.
- [45] J. V. Crivello, "Cationic photopolymerization of alkyl glycidyl ethers," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 44, no. 9, pp. 3036–3052, May 2006.
- [46] E. Takahashi, F. Sanda, and T. Endo, "Novel sulfonium salts as thermal and photoinitiators for epoxide and acrylate polymerizations," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 91, no. 1, pp. 589–597, Jan. 2004.
- [47] O. Shimomura, I. Tomita, and T. Endo, "Cationic polymerization of glycidyl phenyl ether initiated by sulfonium salts of phenoxathiin and thianthrene as novel thermal latent cationic initiators," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 37, no. 2, pp. 127–128, Jan. 1999.
- [48] O. Shimomura, I. Tomita, and T. Endo, "Cationic polymerization of glycidyl phenyl ether initiated by various arylsulfonium salts as new thermal latent cationic initiators," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 19, no. 9, pp. 493–497, Sep. 1998.
- [49] J. V. Crivello, "The discovery and development of onium salt cationic photoinitiators," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 37, no. 23, pp. 4241–4254, Dec. 1999.
- [50] N. Bouillon, J.-P. Pascault, and L. Tighzert, "Epoxy prepolymers cured with boron trifluoride-amine complexes, 1. Influence of the amine on the curing window," *Die Makromol. Chemie*, vol. 191, no. 6, pp. 1403–1416, Jun. 1990.
- [51] J. J. Harris and S. C. Temin, "Proposed mechanism for the curing of epoxy resins with amine-lewis acid complexes or salts," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 10, no. 4, pp. 523–534, Apr. 1966.
- [52] M. Tackie and G. C. Martin, "The polymerization mechanism and kinetics of DGEBA with BF₃-MEA," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 48, no. 5, pp. 793–808, May 1993.
- [53] R. E. Smith and C. H. Smith, "Epoxy resin cure III: Boron trifluoride catalysts," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 3, pp. 929–939, Feb. 1986.

- [54] R. E. Smith, F. N. Larsen, and C. L. Long, "Epoxy resin cure. I. Fluorine-19 NMR of boron trifluoride monoethylamine and fluoroboric acid," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 12, pp. 3697–3711, Dec. 1984.
- [55] R. E. Smith, F. N. Larsen, and C. L. Long, "Epoxy resin cure. II. FTIR analysis," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 12, pp. 3713–3726, Dec. 1984.
- [56] M. Ghaemy, "The polymerization mechanism and kinetics of DGEBA with BF₃-EDA," *Eur. Polym. J.*, vol. 34, no. 8, pp. 1151–1156, Aug. 1998.
- [57] T. Vidil, F. Tournilhac, and L. Leibler, "Control of cationic epoxy polymerization by supramolecular initiation," *Polym. Chem.*, vol. 4, no. 5, pp. 1323–1327, 2013.
- [58] L. Matyjaszewski, K. Dušek, P. Chabanne, and J. P. Pascault, "Cationic polymerization of diglycidyl ether of Bisphenol A. III. Comparison of the theory with experiment," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 35, no. 4, pp. 665–672, Mar. 1997.
- [59] L. Matyjaszewski, P. Chabanne, L. Tighzert, and J. P. Pascault, "Cationic polymerization of diglycidyl ether of bisphenol A," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 32, no. 8, pp. 1447–1458, Jun. 1994.
- [60] P. Chabanne, L. Tighzert, and J.-P. Pascault, "Monoepoxy polymerization initiated by BF₃-amine complexes in bulk. II. Influence of water and by-products on polymer formation," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 53, no. 6, pp. 769–785, Aug. 1994.
- [61] T. Vidil, F. Tournilhac, S. Musso, A. Robisson, and L. Leibler, "Control of reactions and network structures of epoxy thermosets," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 62, pp. 126–179, 2016.
- [62] N. N. Ghosh and G. R. Palmese, "Electron-beam curing of epoxy resins: Effect of alcohols on cationic polymerization," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 6, pp. 603–607, 2005.
- [63] N. Bouillon, J.-P. Pascault, and L. Tighzert, "Epoxy prepolymers cured with boron trifluoride-amine complexes, 3. Polymerization mechanism of a prepolymer containing epoxy groups," *Die Makromol. Chemie*, vol. 191, no. 6, pp. 1435–1449, Jun. 1990.
- [64] J. V. Crivello, D. A. Conlon, D. R. Olson, and K. K. Webb, "The effects of polyols as chain transfer agents and flexibilizers in photoinitiated cationic polymerization," *J. Radiat. curing*, vol. 13, no. 4, pp. 3–9, 1986.
- [65] A. Hartwig, "Influence of moisture present during polymerisation on the properties of a photocured epoxy resin," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 22, no. 5, pp. 409–414, Jan. 2002.
- [66] P. Kubisa, "Hyperbranched polyethers by ring-opening polymerization: Contribution of activated monomer mechanism," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 41, no. 4, pp. 457–468, Feb. 2003.

- [67] R. R. Benerito, B. G. Webre, and J. B. McKelvey, "A Study of Reactions between Cotton Cellulose and Difunctional Epoxides," *Text. Res. J.*, vol. 31, no. 9, pp. 757–769, Sep. 1961.
- [68] M. Chrysanthos, J. Galy, and J. Pascault, "Preparation and properties of bio-based epoxy networks derived from isosorbide diglycidyl ether," *Polymer (Guildf)*., vol. 52, no. 16, pp. 3611–3620, 2011.
- [69] M. Chrysanthos, "Novel biobased epoxy networks derived from renewable resources : Structure-property relationships Novel biobased epoxy networks derived from renewable resources : Structure-property relationships," 2013.
- [70] C. Y. Ryu, M. J. Spencer, and J. V Crivello, "Involvement of Supramolecular Complexes in the Capture and Release of Protonic Acids During the Cationic Ring-Opening Polymerization of Epoxides," *Macromolecules*, vol. 45, no. 5, pp. 2233–2241, Mar. 2012.
- [71] G. Mangiante, "' Green' and innovative chemical modifications of cellulose fibers." Lyon, INSA, 2013.
- [72] G. Mangiante, P. Alcouffe, B. Burdin, M. Gaborieau, E. Zeno, M. Petit-Conil, J. Bernard, A. Charlot, and E. Fleury, "Green Nondegrading Approach to Alkyne-Functionalized Cellulose Fibers and Biohybrids Thereof: Synthesis and Mapping of the Derivatization," *Biomacromolecules*, vol. 14, no. 1, pp. 254–263, Jan. 2013.
- [73] P. J. Wakelyn, N. R. Bertoniere, A. D. French, D. P. Thibodeaux, B. A. Triplett, M.-A. Rousselle, W. R. Goynes Jr, J. V. Edwards, L. Hunter, and D. D. McAlister, *Cotton fiber chemistry and technology*. CRC Press, 2006.
- [74] R. M. Reinhardt, R. M. H. Kullman, H. B. Moore, and J. D. Reid, "The Use of Coreactant Curing Agents with a Diepoxide to Impart Wrinkle Resistance to Cotton Fabrics," *Text. Res. J.* , vol. 31, no. 11, pp. 941–950, Nov. 1961.
- [75] K. Satoh, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, "Metal Triflates and Tetrafluoroborates as Water-Tolerant Lewis Acids for Cationic Polymerization in Aqueous Media," *Macromolecules*, vol. 33, no. 16, pp. 5836–5840, Aug. 2000.

Chapitre III : Traitement de substrats textiles par des formulations époxyde et caractérisation des propriétés finales

Table des matières

CHAPITRE III : TRAITEMENT DE SUBSTRATS TEXTILES PAR DES FORMULATIONS EPOXYDE ET CARACTERISATION DES PROPRIETES FINALES.....173

| | |
|--|-----|
| INTRODUCTION | 177 |
| I. DEVELOPPEMENT DE FORMULATIONS A L'ECHELLE LABORATOIRE | 179 |
| 1) <i>Présentation du procédé de traitement à l'échelle laboratoire</i> | 181 |
| 2) <i>Présentation des différentes formulations expérimentées : évaluation des rendements de matière</i> | 183 |
| Formulation PEGDE | 184 |
| Formulation IDE | 186 |
| II. MISE EN EVIDENCE DE LA PRESENCE DU TRAITEMENT A BASE DE COMPOSES EPOXYDE | 189 |
| 1) <i>Impact du traitement du substrat</i> | 189 |
| i. Signature chimique en extrême surface | 190 |
| Analyse du substrat non traité | 190 |
| Analyse des substrats traités par les formulations à base d'époxyde | 193 |
| ii. Signature chimique en surface | 198 |
| 2) <i>Répartition spatiale du traitement en surface du tissu</i> | 202 |
| 3) <i>Suivi de la morphologie</i> | 204 |
| III. IMPACT DU TRAITEMENT SUR LES PROPRIETES DEFROISSABLES ET MECANIQUES | 206 |
| 1) <i>Influence des paramètres du traitement sur les propriétés défroissables</i> | 207 |
| i. Propriétés défroissables des tissus traités par le PEGDE | 207 |
| ii. Propriétés défroissables des tissus traités par l'IDE | 209 |
| iii. Influence de la nature de l'époxyde sur les propriétés défroissables des tissus traités | 211 |
| 2) <i>Influence des paramètres du traitement sur les propriétés mécaniques</i> | 214 |
| i. Impact du catalyseur et du traitement thermique sur les propriétés mécaniques du substrat | 216 |
| ii. Évaluation des propriétés mécaniques des tissus traités par les formulations PEGDE | 219 |
| iii. Évaluation des propriétés mécaniques des tissus traités par les formulations à base d'IDE | 224 |
| iv. Influence de la nature de l'époxyde utilisé..... | 228 |
| 3) <i>Bilan des tendances</i> | 230 |
| 4) <i>Impact des traitements à base de composés époxyde sur la couleur du tissu</i> | 231 |
| 5) <i>Sélection des formulations pouvant substituer la formulation industrielle</i> | 232 |
| i. Caractérisation du substrat modifié par la formulation industrielle | 232 |
| ii. Sélection de la formulation de substitution | 234 |

| | |
|------------------|-----|
| CONCLUSION | 237 |
| RÉFÉRENCES | 239 |

Introduction

Le but du projet NOFORMOL est de substituer un traitement textile « easy-care » employé, actuellement, par les partenaires industriels. Les traitements « easy-care » permettent l'amélioration des propriétés défroissables et de la stabilité dimensionnelle des tissus.

Le traitement, utilisé jusqu'à présent, est composé d'un « système » réticulant et de différents additifs (adoucissants, tensio-actif et dispersion de poly(éthylène), (cf Chapitre IV II. 1)). Le projet consiste à ne remplacer que le « système réticulant » comportant le produit commercial FIXAPRET ECL (réactif réticulant) et le chlorure de magnésium (catalyseur). Le FIXAPRET est constitué principalement de 1,3-diméthylol-4,5-dihydroxyéthylène urée (DMDHEU) qui libère du formaldéhyde [1]–[3].

Selon le cahier des charges du projet NOFORMOL, la formulation à développer ne doit comporter aucune trace de formaldéhyde, doit être applicable en milieu aqueux et permettre d'améliorer l'impact environnemental en comparaison du traitement référence. L'obtention du label OEKOTEX est aussi un objectif. Ce label limite l'utilisation de produits toxiques et dangereux pour les utilisateurs de textiles. De plus, le pH d'une solution de KCl, dans laquelle le tissu est immergé, doit être contrôlé afin de garantir un contact convenable avec la peau (pH compris entre 4 et 7,5) (cf Chapitre IV II. 3).

Il est impératif que la formulation soit appliquée sur le substrat par le procédé de traitement fixé par le cahier des charges ; à savoir le foulardage suivi d'une ou de deux étapes de traitement thermique (cf Chapitre I, II, 3 i.). Le foulardage consiste en l'imprégnation du tissu dans la formulation (dans une « bacholle ») suivi d'une étape d'exprimage, pendant laquelle le tissu passe entre deux rouleaux afin de contrôler la quantité de formulation déposée sur le tissu. Le foulardage se fait à température ambiante, les températures de traitement thermique ne doivent pas excéder 180°C. Le temps de traitement se doit d'être le plus court possible (inférieur à 6 min). À titre de comparaison, lors de l'application du traitement à substituer, l'entreprise TDV utilise deux étapes de traitement thermique après le foulardage : une première à 130-140°C afin de sécher le tissu (d'une durée de 1 à 3min), une deuxième qui se fait à 140-155°C pendant 3 min et qui permet la réticulation chimique du tissu.

Pour répondre au cahier des charges, les propriétés défroissables et mécaniques du tissu traité par la nouvelle formulation doivent être équivalentes (ou supérieures) à celles obtenues lors de l'application de la formulation FIXAPRET ECL + MgCl₂. Le traitement ne doit pas altérer les coloris du tissu (notamment éviter le jaunissement). Enfin, la durabilité de ces propriétés face aux lavages doit être au minimum identique au traitement utilisé actuellement.

Dans le cadre de ce projet, nous avons décidé, dans un premier temps, de développer différentes formulations à base de dérivés époxyde et de les appliquer à l'échelle laboratoire, en respectant au mieux le cahier des charges. Cette étude a été menée sur un substrat modèle (tissu 100% coton), différent de

celui préconisé par le cahier des charges (tissu industriel coton/polyester (65%/35%)). Le choix du tissu coton se justifie par son caractère uni-composant. De plus, ce type de tissu est considéré comme le substrat de référence pour la plupart des études sur le sujet. Son emploi permet, entre autres, de simplifier la mise en évidence du traitement sur le substrat (cf chapitre III, II.).

Le développement de formulations de compositions variées (pourcentage de catalyseur et d'époxyde, nature de l'époxyde) et l'analyse des propriétés (défroissables et mécaniques) des substrats traités permettent d'évaluer l'influence de ces différents paramètres. À terme, le but de ce développement est de sélectionner la formulation la plus adaptée au cahier des charges.

Dans la première partie de ce chapitre, le procédé de traitement mis en place au laboratoire ainsi que les différentes formulations développées sont présentés. Ces formulations se distinguent par les paramètres énoncés précédemment. Les rendements de greffage des composés sur le tissu à la suite du traitement sont évalués en fonction de ces différents paramètres.

La deuxième partie est consacrée à l'impact du traitement sur la caractérisation structurale et sur la morphologie du tissu. Par différentes analyses complémentaires, il s'agit de mettre en évidence la présence du traitement à la surface du substrat.

Enfin, les propriétés défroissables et mécaniques des tissus traités par les formulations à base d'époxyde sont analysées. Les évolutions de ces propriétés en fonction des différents paramètres d'étude (nature de l'époxyde, quantité de catalyseur et de l'époxyde, et apport en matière) sont ensuite discutées. Une comparaison des propriétés (défroissables et mécaniques) obtenues lors de l'application du traitement industriel et de certains traitements époxyde permet de sélectionner la/les formulation(s) la/les plus adaptée(s) au cahier des charges et à la substitution de l'agent réactif utilisant et libérant du formaldéhyde.

I. Développement de formulations à l'échelle laboratoire

D'après la littérature sur les traitements « easy-care », la solution la plus propice pour améliorer les propriétés défroissables d'un tissu coton est la réticulation des différentes chaînes de cellulose inter et intra microfibrilles dans les zones amorphes (Figure 92) [4]–[6]. Différents agents de réticulation ont été étudiés dans ce sens comme le DMDHEU ou les poly(acides carboxyliques) [1], [2], [7]–[9].

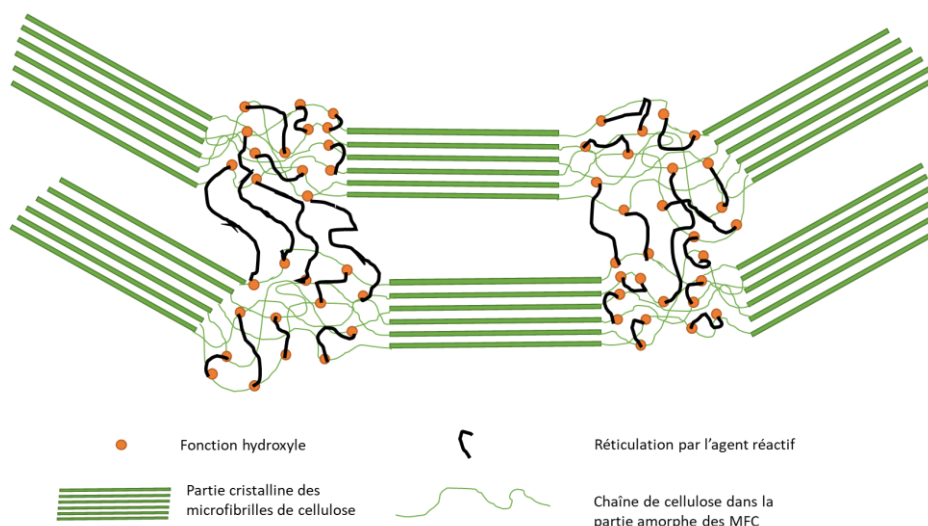


Figure 92 Schéma explicatif de la réticulation des chaînes de cellulose inter et intra microfibrilles (dans les parties amorphes) par un agent réticulant lors de l'application d'un traitement "easy-care"

Pour cette étude, nous avons choisi d'utiliser des composés époxyde multifonctionnels comme agents réticulants. Comme démontré dans le chapitre précédent, les dérivés époxyde peuvent réagir avec des fonctions hydroxyle sur des temps courts et à des températures inférieures à 180°C en présence de catalyseur (le tétrafluoroborate de zinc). Nous rappelons aussi que les fonctions époxyde peuvent réagir avec l'eau (hydrolyse), ou avec un autre composé époxyde (oligomérisation) dans les conditions expérimentales, utilisées dans ce travail de thèse.

Cinq composés multifonctionnels ont été sélectionnés : le diglycidyle ether de 1,4 butanediol (BDE) (Figure 93 a), le diglycidyle ether de glycérol (GDE) (Figure 93 b), le diglycidyle ether de poly(éthylène glycol) (PEGDE) (Figure 93 c), le glycidyle ether de sorbitol (SGE) (Figure 93 d) et le diglycidyle ether d'isosorbide (IDE) (Figure 93 e). La structure chimique de ces composés est présentée en Figure 93.

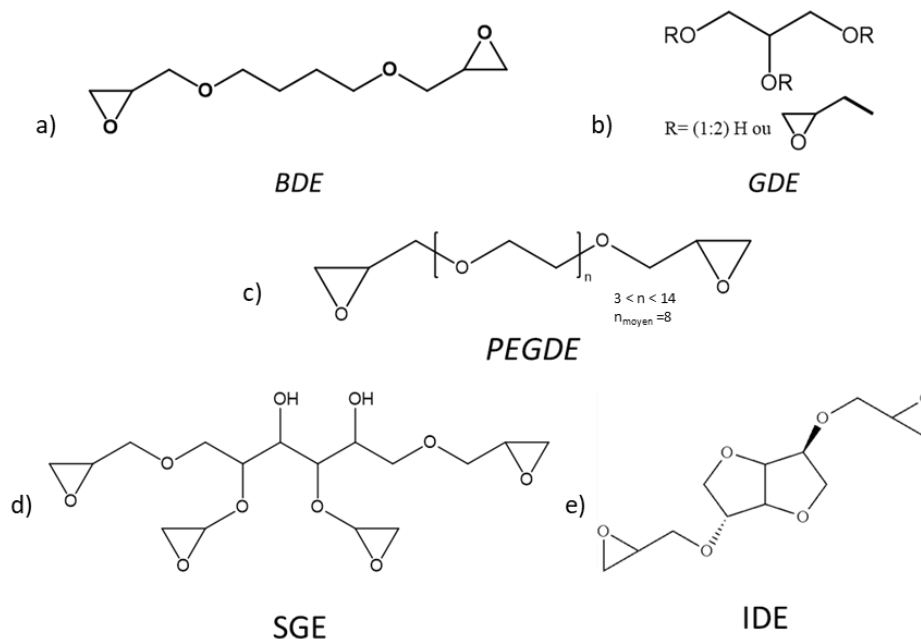


Figure 93 Structure chimique a) du 1,4 butanediol diglycidyl ether, b) du glycérol diglycidyl ether, c) du poly(éthylène glycol) diglycidyl ether, d) du sorbitol glycidyl ether, e) de l'isosorbide diglycidyl ether

Le BDE et le GDE ont déjà été évalués pour des applications de traitements textile « easy-care » dans la littérature contrairement aux trois autres [10]. Le BDE est un époxyde hydrosoluble, mais un probable problème de toxicité ne permet pas de proposer ce composé comme solution pour le projet. Le GDE et le SGE sont deux époxydes non solubles dans l'eau. L'homogénéité du dépôt de ces produits sur le tissu n'est donc pas garantie. C'est pourquoi, nous avons choisi de ne présenter que les résultats issus des formulations à base de PEGDE et d'IDE dans la suite de ce manuscrit. Ces deux composés sont des époxydes hydrosolubles et ont été caractérisés dans le chapitre précédent (par RMN ^1H , chromatographie d'exclusion stérique (CES) et spectrométrie de masse). Ainsi, on rappelle que l'IDE est composé de différents produits secondaires, le PEGDE est, quant à lui, un oligomère composé de macromolécules de masse molaire moyenne égale à 500 g/mol. À partir de ces caractérisations, nous avons calculé que ces produits possèdent une concentration moyenne de $7,0 \times 10^{-3}$ mole en fonctions époxyde pour 1g d'IDE et de $4,2 \times 10^{-3}$ mole en fonctions époxyde par gramme de PEGDE. L'application de ces deux composés sur un substrat modèle (le papier whatmann) s'est avérée très intéressante. L'IDE présente l'intérêt supplémentaire d'être biosourcé car il provient de la fonctionnalisation de l'isosorbide (issu d'une double déshydratation du sorbitol, qui vient de l'hydrogénation du glucose, pouvant provenir de la dépolymérisation de l'amidon).

1) Présentation du procédé de traitement à l'échelle laboratoire

L'un des premiers objectifs de cette thèse a été de développer un procédé de traitement à l'échelle laboratoire, tout en se rapprochant des contraintes industrielles. Le protocole établi est présenté en Figure 94.

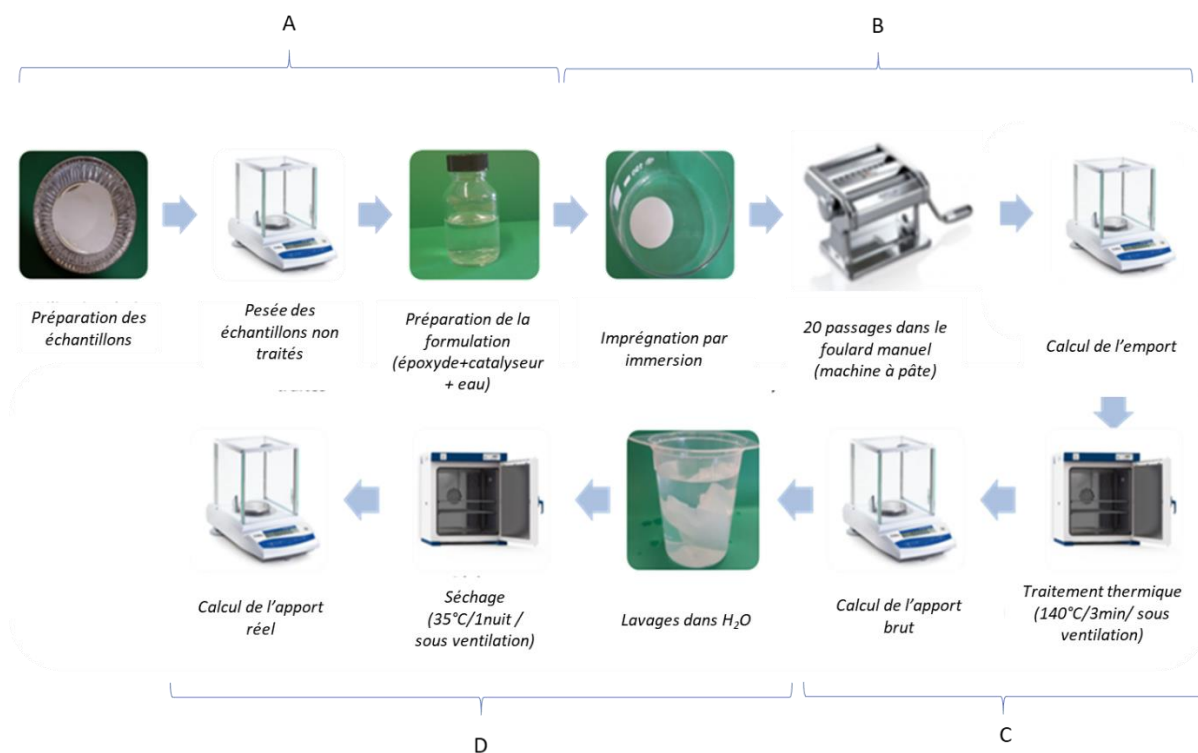


Figure 94 Protocole expérimental du dépôt de traitement sur substrats cellulosiques

Le protocole expérimental développé est divisé en quatre étapes principales notées A, B, C et D sur la figure. La première étape (A) consiste en la préparation des échantillons à traiter et en celle de la formulation. Les échantillons de tissu 100% coton à traiter sont dimensionnés (11cmx10cm) à partir d'un tissu initial. Ces échantillons sont ensuite pesés avant l'application du traitement. La formulation est préparée : après solubilisation du catalyseur dans l'eau, l'époxyde est ajouté. Comme décrit dans le chapitre précédent, les formulations époxyde + $Zn(BF_4)_2$ sont stables à température ambiante pendant au moins 24h. Pour les différentes expériences, les formulations ont été utilisées dans l'heure suivant leur préparation.

La deuxième étape (B) permet de simuler l'étape de foulardage. Dans un premier temps, deux échantillons dimensionnés sont imprégnés par immersion dans la formulation (époxyde + catalyseur + eau). Une « machine à pâtes » est employée en tant que foulard de laboratoire manuel. Les tissus sont passés 20 fois entre les deux rouleaux du foulard. Cette action est appelée industriellement l'exprimage.

La pression exercée sur les échantillons permet de contrôler la quantité de formulation déposée sur le tissu. La pression est directement liée à l'écartement entre rouleaux, l'épaisseur du tissu traité et le nombre d'échantillons traités simultanément. L'emport est le terme utilisé pour désigner la quantité de matière humide déposée sur le tissu après exprimage, et avant le traitement thermique (Équation 9). Le calcul de l'emport permet d'accéder à la quantité d'époxyde déposée sur le tissu (Équation 10).

$$Emport(\%) = \frac{m_{tissu\ exprimé} - m_{tissu\ initial}}{m_{tissu\ exprimé}} \times 100 \quad (Éq\ 1)$$

Équation 9 Définition de l'emport

$$Quantité\ d'époxyde\ déposé(\%) = \frac{\%_w\ époxyde\ dans\ la\ formulation \times Emport}{100} \quad (Éq\ 2)$$

Équation 10 Définition de la quantité d'époxyde déposé

La troisième étape (C) représente le traitement thermique du tissu imprégné. Pour notre étude, nous avons décidé de modifier les paramètres de traitement thermique. Cette étape est réalisée en une seule étape pour notre protocole contre deux (séchage à 135°C et réticulation à 145°C) lors du procédé appliqué par TDV Industries. Le traitement thermique se fait en étuve, la température est fixée à 140°C, le temps à 3min. Les conditions fixées sont similaires à celles utilisées dans l'étude de Benerito et *al* [10]. Dans celle-ci, les auteurs ont décrit que l'application de formulations à base de GDE ou BDE permet d'améliorer les propriétés défroissables des tissus modifiés (amélioration de 93° de la somme des angles rémanents pour le BDE et 113° pour le GDE), dans ces conditions expérimentales.

À la suite de cette étape de traitement thermique, un lavage à l'eau est effectué sur les tissus traités, pendant 3x20min, afin d'éliminer les composés physisorbés non greffés de façon covalente (D). Le lavage est suivi d'une étape de séchage en étuve à 35°C. Après le séchage des tissus, un relevé de masse est effectué permettant le calcul de l'apport. L'apport est exprimé en % et correspond à la masse de produit greffé sur le tissu (Équation 11). L'apport, ainsi exprimé, représente aussi la quantité d'époxyde greffé (en grammes) sur 100 grammes de tissu. Le rendement de greffage en est déduit (Équation 12). Le rendement de greffage est directement lié à la quantité de composés époxyde introduits de façon covalente sur le substrat et, donc, représente la réactivité des formulations par rapport au tissu.

$$Apport\ (\% \text{ ou } g\ époxyde\ pour\ 100g\ de\ tissu) = \frac{m_{tissu\ traité} - m_{tissu\ initial}}{m_{tissu\ traité}} \times 100 \quad (Éq\ 3)$$

Équation 11 Définition de l'apport

$$Rendement\ de\ greffage\ (\%) = \frac{Apport}{Quantité\ d'époxyde\ déposé} \times 100 \quad (Éq\ 4)$$

Équation 12 Définition du rendement de greffage

Ce procédé de traitement est appliqué sur quatre échantillons pour chaque formulation testée (2x2échantillons). Les valeurs, exprimées dans la suite de ce chapitre, représentent les moyennes obtenues pour les quatre échantillons traités (2x2échantillons). L'incertitude correspond à l'écart-type entre les quatre échantillons.

2) Présentation des différentes formulations expérimentées : évaluation des rendements de matière

Pour chaque expérience, l'emport, l'apport et le rendement de matière moyen sont détaillés dans le Tableau 18 (pour les formulations PEGDE) et le Tableau 19 (pour les formulations IDE).

Tableau 18 Tableau récapitulatif des différentes formulations expérimentées à base de PEGDE, présentation de l'emport, de l'apport et du rendement de matière obtenus pour chacune d'elles

| N° expérience | Époxyde | % _{mass} Époxyde | Concentration en fonction époxyde dans la formulation (mol/L) | % _{mass} Zn(BF ₄) ₂ | Emport (%) | Apport (% ou g époxyde greffé pour 100g de tissu) | Rendement (%) |
|---------------|---------|---------------------------|---|---|------------|---|---------------|
| 1 | PEGDE | 2,5 | 0,10 | 0,25 | 121±2 | 0,2±0,0 | 6±1 |
| 2 | PEGDE | 2,5 | 0,10 | 0,5 | 117±5 | 0,95±0,2 | 31±4 |
| 3 | PEGDE | 2,5 | 0,10 | 0,75 | 124±2 | 1,4±0,2 | 47±7 |
| 4 | PEGDE | 2,5 | 0,10 | 1 | 121±2 | 1,0±0,1 | 34±1 |
| 5 | PEGDE | 5 | 0,21 | 0,5 | 131±6 | 3,3±0,1 | 51±3 |
| 6 | PEGDE | 5 | 0,21 | 0,75 | 133±6 | 3,8±0,3 | 56±1 |
| 7 | PEGDE | 5 | 0,21 | 1 | 135±8 | 5,1±0,4 | 74±2 |
| 8 | PEGDE | 10 | 0,42 | 0,5 | 131±3 | 7,5±0,1 | 58±1 |
| 9 | PEGDE | 10 | 0,42 | 0,75 | 133±1 | 8,1±0,1 | 61±1 |
| 10 | PEGDE | 10 | 0,42 | 1 | 134±1 | 10,8±0,1 | 80±0,2 |
| 11 | PEGDE | 10 | 0,42 | 2 | 138±2 | 10,8±0,4 | 79±2 |
| 12 | PEGDE | 15 | 0,63 | 1 | 127±1 | 14,7±0,2 | 77±1 |
| 13 | PEGDE | 15 | 0,63 | 2 | 127±3 | 15,6±0,4 | 82±0,3 |
| 14 | PEGDE | 20 | 0,83 | 1 | 131±2 | 19,1±0,2 | 73±1 |
| 15 | PEGDE | 20 | 0,83 | 2 | 131±1 | 17,8±0,1 | 68±1 |
| 16 | PEGDE | 40 | 1,67 | 2 | 127±1 | 32,2±1,2 | 63±2 |

Formulation PEGDE

Les formulations se distinguent entre elles par la quantité d'époxyde utilisé (le pourcentage massique d'époxyde varie entre 2,5% et 40% dans les solutions aqueuses expérimentées) et par la quantité de catalyseur (entre 0,1 et 2%_{mass}). Pour plus de simplicité, le catalyseur sera noté Zn pour la suite de ce manuscrit.

Un emport moyen de 128% ($\pm 5,6\%$) est calculé pour toutes ces formulations. Dans le cas hypothétique d'une formulation à 10% en époxyde, 12,8g de PEGDE seraient déposés sur 100g de tissu. Une différence d'emport peut être remarquée entre les formulations à 2,5%_{mass.} en PEGDE (échantillons 1 à 4) et les autres : 120% pour les quatre premiers échantillons contre 131% pour les autres. Le pourcentage en PEGDE semble avoir une influence sur l'emport. Cependant, pour un pourcentage supérieur à 5%, ce facteur n'a plus d'influence. Un changement de viscosité (non analysé) peut être à l'origine de cette observation.

Un apport en matière sur le tissu est constaté pour toutes les formulations développées. Une valeur positive de l'apport est la première preuve d'un possible greffage des composés époxyde sur le tissu. On propose, pour la suite de cette partie, d'évaluer l'influence des paramètres de formulation sur les rendements de greffage.

L'observation des résultats des échantillons 4, 7, 10, 12 et 14 (à 2,5%, 5%, 10%, 15% et 20% en PEGDE et 1% Zn) du Tableau 18 montre que le rendement de greffage est influencé par le pourcentage massique en PEGDE dans la formulation. Le rendement de greffage est augmenté de 40% entre un pourcentage massique en PEGDE de 2,5% et de 10%. Pour des pourcentages massiques en PEGDE supérieurs à 10%, le rendement diminue très légèrement (baisse de 7% entre les formulations à 10 et 20% PEGDE). Cette observation est valable quel que soit le pourcentage massique en catalyseur fixé. Un pourcentage massique en PEGDE supérieur ou égal à 5% est nécessaire afin d'obtenir un rendement de greffage supérieur à 50%. On peut émettre l'hypothèse que la concentration en fonctions réactives dans les formulations de 2,5% PEGDE n'est pas suffisante pour assurer un greffage efficace.

L'analyse des échantillons 8, 9, 10, 11 montre que le rendement est amélioré avec l'augmentation du pourcentage massique en catalyseur et atteint une valeur maximale de 80% pour 1% en catalyseur. Au-delà de 1%_{mass} en catalyseur le rendement de greffage est constant. Il existe donc un pourcentage massique en catalyseur optimal afin d'atteindre un rendement de greffage maximal. Le pourcentage massique de catalyseur optimal dépend du pourcentage massique en PEGDE utilisé : il est de 0,75% pour les formulations à 2,5%_{mass} en PEGDE et de 2% pour les formulations à 15%_{mass} en PEGDE.

Tableau 19 Tableau récapitulatif des différentes formulations expérimentées à base d'IDE, présentation de l'emport, du pourcentage d'époxyde déposé, de l'apport et du rendement de matière obtenus pour chacune d'elles

| N° expérience | Époxyde | % _{mass} Époxyde | Concentration en fonction époxyde dans la formulation (mol/L) | % _{mass} Zn(BF ₄) ₂ | Emport (%) | Apport (% ou g époxyde greffé pour 100g de tissu) | Rendement (%) |
|---------------|---------|---------------------------|---|---|------------|---|---------------|
| 17 | IDE | 2,5 | 0,17 | 0,1 | 128±4 | 1,5±0,1 | 47±2 |
| 18 | IDE | 2,5 | 0,17 | 0,25 | 134±0,4 | 2,9±0,1 | 84±2 |
| 19 | IDE | 2,5 | 0,17 | 0,5 | 126±5 | 3,3±0,1 | 98±8 |
| 20 | IDE | 2,5 | 0,17 | 0,75 | 135±4 | 3,8±0,1 | 114±4 |
| 21 | IDE | 2,5 | 0,17 | 1 | 135±4 | 3,5±0,1 | 103±2 |
| 22 | IDE | 5 | 0,35 | 0,25 | 132±3 | 0,4±0,4 | 11±10 |
| 23 | IDE | 5 | 0,35 | 0,5 | 129±5 | 5,6±0,2 | 82±3 |
| 24 | IDE | 5 | 0,35 | 0,75 | 140±2 | 6,1±0,1 | 88±1 |
| 25 | IDE | 5 | 0,35 | 1 | 132±4 | 6,3±0,3 | 95±1 |
| 26 | IDE | 10 | 0,71 | 0,5 | 135±3 | 10,8±0,3 | 79±1 |
| 27 | IDE | 10 | 0,71 | 0,75 | 132±6 | 12,0±0,7 | 90±3 |
| 28 | IDE | 10 | 0,71 | 1 | 137±1 | 12,9±0,3 | 95±2 |
| 29 | IDE | 15 | 1,06 | 1 | 137±4 | 20,8±1,1 | 100±2 |
| 30 | IDE | 20 | 1,41 | 1 | 140±1 | 30,3±0,4 | 109±1 |
| 31 | IDE | 20 | 1,41 | 2 | 131±1 | 24,9±0,6 | 95±1 |

Formulation IDE

Un emport moyen de 133,4% (±3,9%) est obtenu lors de l'application des différentes formulations à base d'IDE. Cette valeur est très proche de celle issue de l'application des formulations à base de PEGDE. Pour deux formulations (une PEGDE et une autre IDE) présentant le même pourcentage en époxyde et en catalyseur, la même quantité de produits époxyde est déposée sur le tissu.

Par exemple pour les formulations à 10%_{mass} en époxyde et 1%_{mass} en catalyseur (échantillons 10 et 28), 13,4 g de formulation à base de PEGDE et 13,7 g de formulation à base d'IDE sont déposés sur 100 g de tissu. Ainsi, une différence d'apport entre ces deux formulations n'est donc causée que par une différence de réactivité entre les deux composés et le coton.

Plusieurs formulations à base d'IDE présentent des rendements de greffage supérieurs à 100%. Cette observation est difficilement explicable. On peut émettre l'hypothèse que l'hygroscopie du tissu est modifiée par le traitement à base d'IDE. De ce fait, il est probable qu'une plus grande quantité d'eau soit adsorbée sur le tissu après le traitement en comparaison de celle adsorbée sur le tissu initial.

L'évolution des rendements de greffage des échantillons 25, 28, 29, 30 décrit une augmentation du rendement avec le pourcentage en IDE. Cette observation est en accord avec celles faites lors de l'étude des formulations à base de PEGDE. Les rendements des échantillons 22 à 25 montrent que le pourcentage en catalyseur a aussi un impact majeur sur l'évolution du rendement. Comme pour les formulations à base de PEGDE, on constate une augmentation du rendement de greffage avec le pourcentage massique en catalyseur jusqu'à une concentration optimale en catalyseur pour laquelle le rendement de greffage évolue peu. Le pourcentage massique optimal en catalyseur dépend du pourcentage massique en IDE dans la formulation. Pour les formulations à 2,5%_{mass} en IDE, cette valeur est de 0,75%_{mass} en catalyseur.

Il apparait de cette première étude, sur l'impact des paramètres de la formulation sur le pourcentage d'époxyde greffé, qu'un compromis soit nécessaire afin d'avoir un bon rendement de greffage et donc un bon apport. Une quantité optimale de catalyseur doit être utilisée afin d'atteindre le meilleur apport associé au pourcentage d'époxyde employé. Cette quantité optimale dépend de la nature et de la quantité d'époxyde dans la formulation.

On observe une différence de réactivité entre les deux époxydes. Des rendements autour de 100% sont régulièrement atteints pour les formulations à base d'IDE alors que le rendement maximal issu des formulations PEGDE est de 82% (15% PEGDE + 2% Zn). Plusieurs hypothèses peuvent être émises quant à l'origine de cette différence :

i/ La littérature relative à la polymérisation cationique des époxydes décrit le pouvoir complexant des chaînes poly(éther) lors de la propagation de chaînes DGEBA à température ambiante [11], [12] (cf Chapitre II I.). De ce fait, il est probable que les chaînes poly(éther) du PEGDE chélatent les protons présents dans la formulation et ainsi limite la réactivité de ces formulations. Cependant, le pouvoir complexant de ces chaînes est réduit par une augmentation de la température. Cette origine hypothétique est donc peu probable.

ii/ Par analyses RMN ¹H des composés (IDE et PEGDE), nous avons constaté une différence de concentrations massique en fonctions oxirane dans les deux composés : 7×10^{-3} moles en fonctions époxyde par gramme d'IDE contre $4,2 \times 10^{-3}$ mol/g pour le PEGDE. La plus faible concentration

massique en fonctions époxyde du PEGDE peut expliquer les plus faibles rendements de greffage de ce composé par rapport à l'IDE.

II. Mise en évidence de la présence du traitement à base de composés époxyde

Le greffage des composés PEGDE et IDE a été prouvé, dans la partie précédente (cf I), par un apport en matière positif après traitement. Cette partie a pour objectif de mettre en évidence la présence du traitement en surface du substrat d'un point de vue chimique et topographique. Dans un premier temps, les propriétés chimiques en extrême surface (<10 nm) et en surface (entre 1 et 2 μm) des tissus modifiés par différentes formulations à base de composés époxyde (PEGDE et IDE) sont analysées de manière complémentaire par spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS) et par spectroscopie infrarouge (IRTF). La répartition spatiale du traitement sur le substrat est ensuite étudiée par microscopie infrarouge. Enfin, la morphologie des substrats est présentée.

Comme indiqué dans la partie précédente, seuls les substrats traités par l'IDE et le PEGDE sont abordés dans la suite du manuscrit. En particulier, nous discutons, dans cette partie, des substrats modifiés par des formulations à 5% et 20%_{massique} en composés époxyde (IDE ou PEGDE) et 1%_{massique} en catalyseur. La concentration en catalyseur sélectionnée pour cette étude garantit un bon rendement de greffage, indépendamment de la nature de l'époxyde et de la quantité d'époxyde utilisées. Les deux pourcentages massiques en époxyde permettent d'étudier des apports différents pour le même composé. Les apports relatifs à ces échantillons sont rappelés dans le Tableau 20.

| N° expérience | Formulation | Apport (% ou g époxyde greffé pour 100g de tissu) |
|---------------|-------------------|---|
| 7 | 5% PEGDE + 1% Zn | 5,1±0,4 |
| 25 | 5% IDE + 1% Zn | 6,3±0,3 |
| 14 | 20% PEGDE + 1% Zn | 19,1±0,2 |
| 30 | 20% IDE + 1% Zn | 30,3±0,4 |

Tableau 20 Rappel des apports en matière des tissus traités et analysés dans cette partie

1) Impact du traitement du substrat

Les substrats ont été analysés par XPS, analyse qui informe sur la composition chimique en extrême surface du substrat. La profondeur d'analyse est de maximum 10nm. Cette méthode a pu être utilisée dans la littérature sur le traitement textile, notamment, afin de montrer la présence de différents composés (Détection de Si ou F dans le cas des traitements hydro-lipophobes ou N ou P pour les traitements ignifugeants).[13]–[15]

En complément, la spectroscopie infrarouge en mode ATR (réflectance totale atténuée) informe sur les liaisons présentes en surface du substrat. Pour cette analyse, la profondeur d'analyse est de 1 à 2 μm dans le cas du cristal de germanium qui est utilisé dans cette étude. Ce type d'analyse a

particulièrement été employée dans la littérature sur le traitement textile. Comme décrit dans le premier chapitre, la réticulation du coton par des poly(acide carboxylique) (comme le BTCA ou l'acide citrique) a été mise en évidence grâce à cette analyse par la détection de liaisons ester (1725 et 1576 cm^{-1}) en surface du textile traité [16]–[18].

i. Signature chimique en extrême surface

La spectroscopie de photoélectrons X permet une analyse élémentaire et quantitative des éléments présents en extrême surface du tissu. Grâce à des analyses en haute résolution et à une déconvolution des pics du C1s, il est possible de détecter les différentes liaisons et d'en calculer les différents pourcentages atomiques pour chacune (C-C/C-H, C-O, C=O/O-C-O et O-C=O). Les analyses et leurs traitements, présentés dans ce manuscrit, ont été réalisées, par le partenaire Science et Surface, sur un appareil PHI Quantera SXM muni d'une source monochromatique (Al K α ($1486,6\text{ eV}$, 15 kV et 4 mA)).

Analyse du substrat non traité

La Figure 95 représente l'analyse élémentaire du tissu coton non traité (spectre de survol), son interprétation et le calcul théorique de l'analyse élémentaire de la cellulose.

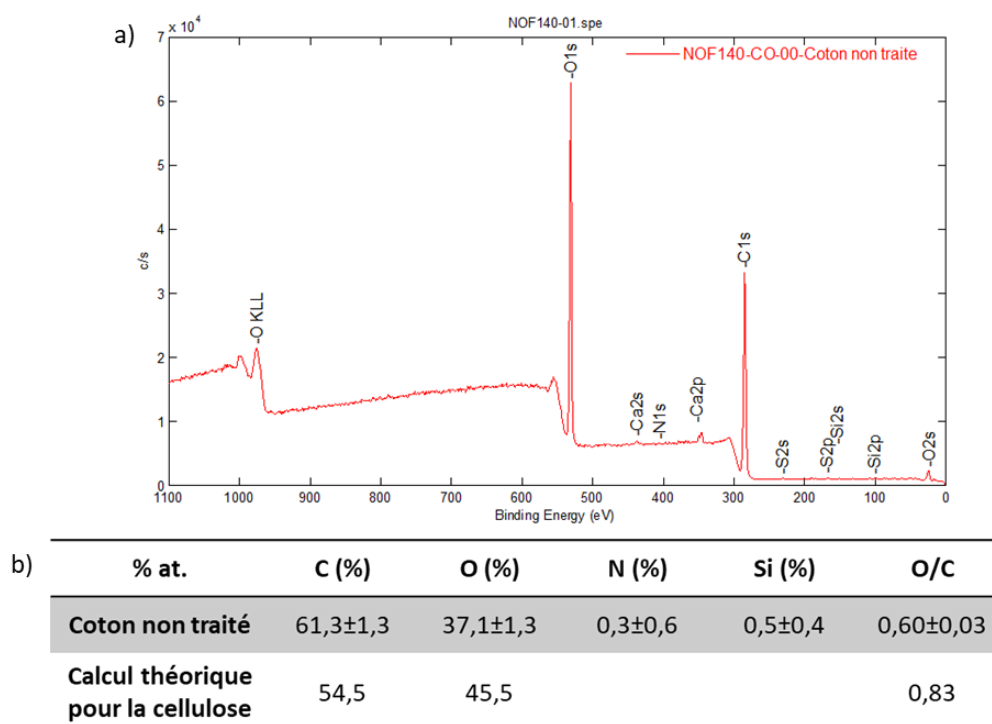


Figure 95 a) Spectre de survol obtenu lors de l'analyse XPS d'un coton traité, b) analyse élémentaire quantitative du tissu coton non traité et données théorique pour la cellulose d'après sa composition moléculaire

L'analyse élémentaire théorique de la cellulose résulte de l'étude de la structure chimique de la cellulose. Une unité de répétition (unité anhydroglucose, AGU) de ce polysaccharide est constituée de

cinq atomes d'oxygène, et de six atomes de carbone. Ceci donne un rapport O/C de 0,83 et un pourcentage en oxygène de 45,5% et 54,5% en carbone. Comme attendu, la surface du coton est composée quasi exclusivement de carbone et d'oxygène. Cependant, une différence est observée entre l'analyse élémentaire expérimentale et le calcul théorique. Le pourcentage atomique de carbone est augmenté de 5,8% (de 54,5% à 61,3%) pour le coton non traité et celui de l'oxygène est diminué de 8,4% (de 45,5% à 37,1%). Cette différence se constate aussi sur le rapport O/C qui diminue de 0,83 à 0,60.

Le spectre haute résolution du carbone d'un coton non traité a été étudié en supplément (Figure 96 a). Après une déconvolution du pic C1s, il est possible d'identifier les différentes liaisons du carbone en surface du tissu et de quantifier leurs proportions (Figure 96 b). Comme pour l'analyse élémentaire, les résultats obtenus sont comparés à ceux issus d'un calcul théorique pour la cellulose.

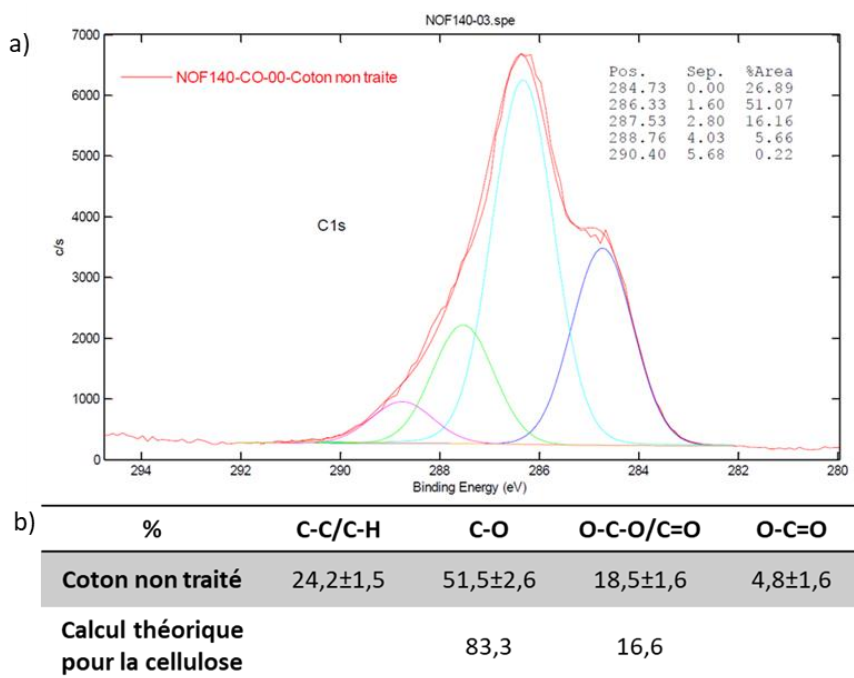


Figure 96 Spectre haute résolution du coton non traité (a) et proportions des différentes liaisons du carbone obtenues expérimentalement et calculées théoriquement pour la cellulose (b)

Le pic C1s peut être déconvolué en quatre composants représentant chacun un type de liaison chimique du carbone. Le pic centré à 284,8eV correspond aux liaisons C-C/C-H ; le pic à 286,4 eV aux liaisons C-O, celui à 287,6eV aux liaisons O-C-O/ C=O et celui à 289eV aux liaisons O-C=O. La déconvolution des pics permet de quantifier la contribution de chaque liaison.

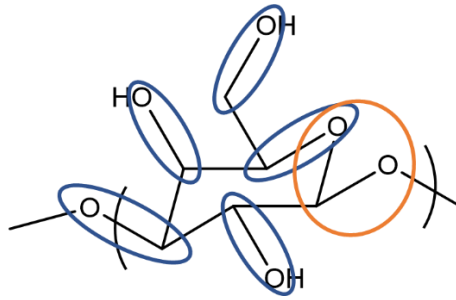


Figure 97 Explication du mode de recensement des liaisons du carbone

Par cette analyse, une seule forme de liaison chimique est détectée par atome de carbone. De plus, si plusieurs formes de liaison appartiennent à un même atome de carbone, seule celle possédant la plus forte énergie de liaison est sondée. Ainsi la détection des liaisons O-C=O prime sur celle des liaisons de type O-C-O/C=O qui prédomine sur celle des O-C, qui elles-mêmes sont plus détectables que les liaisons de type C-C/C-H. En examinant la structure chimique d'une unité de répétition de la cellulose, on constate que sur six atomes de carbone (Figure 97) :

- cinq atomes (83,3%) sont liés une fois à un oxygène (entourés en bleu).
- un atome (16,6%) est lié à deux atomes d'oxygène (entouré en orange).
- aucun atome de carbone n'est lié uniquement à un autre carbone ou à trois atomes d'oxygène.

Des différences sont notées en comparant les résultats obtenus pour le coton non traité et ceux issus du calcul théorique pour la cellulose. En effet, des liaisons C-C/C-H (24,2%) et O-C=O (4,8%) sont détectées en extrême surface du tissu. La proportion des liaisons C-O est diminuée (de 83,3% théorique à 51,5%) alors que celle des liaisons O-C-O est faiblement augmentée (de 16,6% à 18,5%).

Les différences observées dans le rapport O/C et dans les proportions des liaisons présentes en extrême surface du tissu peuvent être attribuées :

- 1) À la présence de cires, de pectines ou d'agents de collage en extrême surface du tissu coton.
- 2) À l'analyse XPS, elle-même.

1) Le cuticule (paroi externe d'une fibre de coton) est composé de plusieurs cires et pectines couplées à des microfibrilles de cellulose [19]. Un procédé de pré-traitement, (cf Chapitre I II. 2), est appliqué au tissu afin d'éliminer les différents produits présents (cires, pectines mais aussi agents d'encollage) en surface des fibres et d'améliorer la réactivité de celles-ci [20]–[22].

Buchert et Topalovic ont relevé une augmentation du rapport O/C lors du pré-traitement de tissus de coton natif [23], [24]. D'après Butchert, le rapport O/C du tissu coton est augmenté de 0,42 (de 0,14 à 0,56) par des étapes d'extraction [23]. Toplavic a relaté une augmentation de ce rapport de 0,31 (de 0,32 à 0,63) par des étapes de décreusage de blanchiment. La différence résiduelle entre les tissus

traités et la cellulose théorique est attribuée à la présence de cires et de pectines en extrême surface des fibres. Des étapes de purification permettent d'éliminer une partie de ces composés.

Lors de ces études, des liaisons C-C/C-H et O-C=O ont été détectées. Elles sont attribuées à la présence des cires et de pectines présentes sur les fibres. Buchert, par extraction, et Mitchell, par analyse ToF-SIMS, ont conclu en la présence majoritaire de poly(acide galacturonique) ainsi que d'acides gras comme l'acide stéarique ou palmitique [23], [25]. Mitchell a attribué aussi une partie des liaisons O-C=O à l'oxydation possible de la cellulose lors des étapes de pré-traitement du tissu [25].

2) D'autre part, Johansson *et al.* ont étudié l'impact de l'analyse XPS sur la cellulose [26]. Ils ont conclu de leurs études que la source d'irradiation, le vide nécessaire à l'analyse ainsi que les artefacts d'analyse peuvent provoquer une dégradation de la cellulose et donc une détection de liaisons C-C/C-H, O-C=O.

Analyse des substrats traités par les formulations à base d'époxyde

Afin de mettre en évidence la présence du traitement époxyde en extrême surface du substrat, nous nous sommes proposés de comparer les analyses XPS des tissus modifiés avec celle du tissu initial. La Figure 98 représente les spectres de survol du tissu coton ayant subi un traitement à base de catalyseur seul (1% Zn), de substrats coton modifiés par des formulations à base de PEGDE et d'IDE, pour deux concentrations différentes (5% époxyde + 1% Zn et 20% époxyde + 1% Zn), ainsi que la variation du rapport O/C qui en résulte.

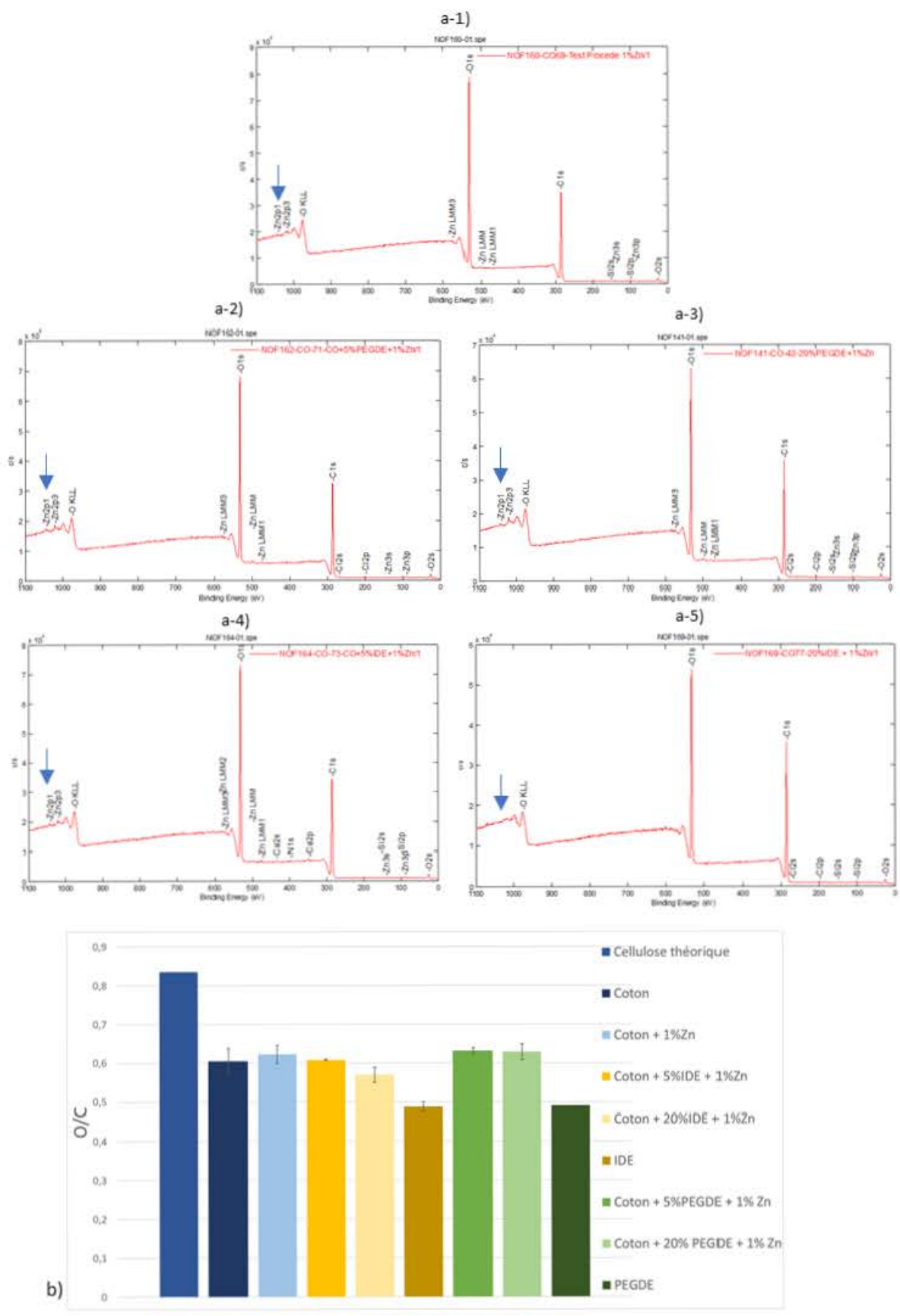


Figure 98 a) Spectre de survol des échantillons modifiés par les formulations 1% Zn (-1), 5% PEGDE + 1% Zn(- 2)), 20% PEGDE + 1% Zn (-3)), 5% IDE +1% Zn (-4)) et 20% IDE + 1% Zn (-5)) et b) Histogramme de la variation du rapport O/C pour les différents échantillons analysés

L'analyse des spectres de survols des échantillons traités par les formulations époxyde + catalyseur et catalyseur seul montre la présence de zinc en extrême surface du tissu (à 1022eV, indiqué par une flèche bleue). Pour tous ces échantillons, le pourcentage atomique en zinc est approximativement égal à 0,2% et est identique lorsque le catalyseur est déposé seul ou en présence de composés époxyde sur le tissu. La présence de zinc n'est donc pas associée à une possible réaction avec les fonctions époxyde du composé. Aucune trace de fluor, pouvant provenir du catalyseur, n'est détectée sur ces différents spectres de survol. De ce fait, la présence de zinc sur les tissus traités est attribuée à une probable adsorption de sels à base de zinc, possiblement formés lors de la préparation de la formulation et de son application sur le tissu et non à la présence de catalyseur en tant que tel.

La Figure 98 b) décrit que le rapport O/C des échantillons modifiés par le catalyseur seul est très proche de celui du coton non traité (aux environs de 0,6). Le catalyseur seul n'a donc pas d'impact sur ce rapport.

Les analyses élémentaires des composés époxyde purs (sans catalyseur) se concluent en un rapport O/C de 0,49. Ce résultat est très proche des valeurs théoriques égales à 0,5 pour ces deux produits. La structure chimique théorique de l'IDE est composée de six atomes d'oxygène et douze atomes de carbone. La structure chimique du PEGDE présente $(3+n)$ atomes d'oxygène (n étant le degré de polymérisation de la chaîne polyéther) et $(6 + 2n)$ atomes de carbone.

Du fait de la faible différence entre le rapport O/C du tissu coton non traité et de celui des époxydes, nous nous attendons à des valeurs de rapports O/C des tissus traités très proches de celle du tissu coton non traité. Théoriquement, un rapport O/C de 0,58 est attendu dans le cas de la formulation 20% IDE + 1% Zn (30% d'apport) pour un greffage uniforme dans le volume du tissu. À titre de comparaison, un rapport O/C de 0,59 est attendu pour la formulation 20% PEGDE + 1% Zn.

Une faible diminution du rapport O/C (de 0,61 à 0,57) est effectivement observée pour le tissu traité par la formulation 20% IDE + 1% Zn suggérant la détection de l'IDE en extrême surface. Les rapports O/C des tissus modifiés par les autres formulations sont similaires à celui du tissu coton non traité. La différence de résultats entre le tissu modifié par la formulation 20% IDE + 1% Zn et les autres tissus traités par les formulations époxyde peut s'expliquer par la différence d'apport en matière greffé (30% pour cette formulation contre 20% pour la formulation 20% PEGDE + 1% Zn et environ 5% pour les formulations à 5% en époxyde). La constance du rapport O/C pour les tissus modifiés ou la faible diminution de ce rapport dans le cas d'apport important montre que le greffage de l'époxyde ne se fait pas exclusivement en extrême surface du tissu mais aussi dans le volume des fibres (diamètre d'une fibre de coton compris entre 6 et 36 μ m).

En complément de l'analyse élémentaire, les spectres haute résolution C1s des différents tissus traités ont été analysés. Les spectres haute résolution du carbone pour les tissus traités par le catalyseur

seul (1% Zn) ou les différentes formulations époxyde + catalyseur (5% époxyde + 1% Zn et 20% époxyde + 1% Zn) sont présentés en Figure 99.

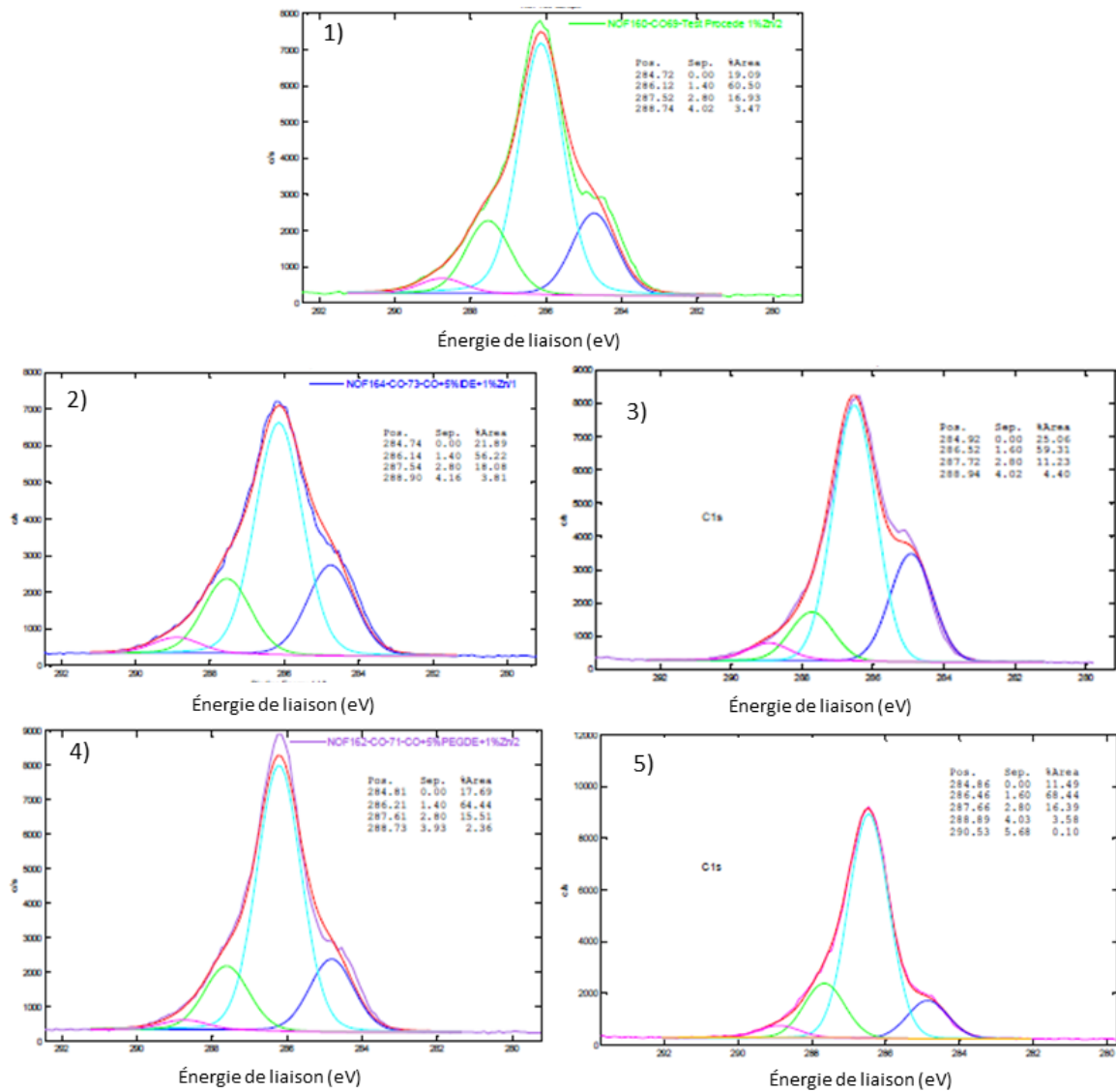


Figure 99 Spectres haute résolution du carbone d'un tissu traité par les formulations 1) 1% Zn, 2) 5% IDE + 1% Zn, 3) 20% IDE + 1% Zn, 4) 5% PEGDE + 1% Zn, 5) 20% PEGDE + 1% Zn

Le Tableau 21 illustre la variation des proportions des liaisons C-C/C-H, C-O, O-C-O/C=O et O-C=O pour ces différents échantillons.

| Échantillon | % at. liaisons C-C/C-H | % at. liaisons C-O | % at. liaisons O-C-O/C=O | % at. liaisons O-C=O |
|------------------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------------|
| Coton non traité | 24,2±1,5 | 51,5±2,6 | 18,5±1,6 | 4,8±1,6 |
| Coton + 1% Zn | 21,0±2,5 | 57,0±4,5 | 18,5±2,0 | 3,5±0,0 |
| PEGDE | 0 | 100 | 0 | 0 |
| Coton + 5% PEGDE + 1% Zn | 18,5±0,0 | 61,5±2,5 | 17,0±1,5 | 3±1,0 |
| Coton + 20% PEGDE + 1% Zn | 11,2±1,8 | 68,6±3,4 | 16,4±2,3 | 1,8±1,1 |
| IDE | 0 | 100 | 0 | 0 |
| Coton + 5% IDE + 1% Zn | 22,0±0,0 | 56,0±0,0 | 18,5±0,5 | 3,5±0,5 |
| Coton + 20% IDE + 1% Zn | 23,5±1,5 | 59,0±0,0 | 12,5±1,5 | 5,0±0 |

Tableau 21 Évolution des proportions des différentes liaisons pour les différents substrats et les deux composés époxyde.

L'application d'une formulation contenant seulement le catalyseur (1% Zn) a pour conséquence une augmentation de la proportion des liaisons C-O (de 51,5% à 57%) et une diminution des liaisons C-C/C-H et O-C=O (respectivement de 24,2% à 21 et de 4,83% à 3,5%) par rapport au coton non traité. Cette différence ne peut pas être imputée au greffage d'un nouveau composé. On peut émettre l'hypothèse que l'application du procédé dans sa globalité (passage dans les rouleaux lors du foulardage, traitement thermique, contact avec le catalyseur) peut, comme pour l'étape de pré-traitement, éliminer les cires et les pectines présentes dans la paroi extérieure des fibres et ainsi permettre une meilleure détection de la cellulose. Les différences sont cependant très faibles.

D'après les explications présentées en Figure 97, seules les liaisons C-O sont détectées lors de l'analyse de l'IDE et du PEGDE. La présence de ces composés en extrême surface des tissus doit donc se traduire par l'augmentation du pourcentage de liaisons C-O et la diminution des autres liaisons.

De manière générale, l'analyse des échantillons traités par les formulations époxyde confirme nos attentes. Pour tous les échantillons la proportion de liaisons C-O est augmentée par rapport au coton non traité. À partir de ces analyses, nous observons qu'une augmentation de l'apport entraîne une augmentation de la proportion des liaisons C-O pour les deux époxydes :

- une augmentation de 3% entre les deux formulations à base d'IDE (augmentation de l'apport de 24%)
- une augmentation de 7,1% entre les deux formulations à base de PEGDE (augmentation de l'apport de 14%)

L'augmentation des liaisons C-O pour les échantillons modifiés par les formulations PEGDE et IDE semble mettre en évidence la présence de ces époxydes en extrême surface du substrat. Les proportions des autres liaisons sont aussi modifiées avec des tendances différentes selon la nature de l'époxyde. L'application de formulations à base d'IDE modifie moins fortement les proportions des différentes liaisons du carbone que les formulations à base de PEGDE. L'augmentation du pourcentage des liaisons C-O, pour les échantillons modifiés par l'IDE, n'est pas significativement supérieure à celle observée pour le tissu modifié par le catalyseur seul. La mise en évidence de la présence d'IDE en extrême surface, par cette analyse, n'est donc pas certaine.

La présence des époxyde a déjà été prouvée par relevé de masse. La présence de PEGDE en surface des substrats modifiés a été relevée par l'évaluation des proportions des différentes liaisons, contrairement à l'IDE. Cependant, comme l'IDE est plus réactif que le PEGDE, la différence de détection entre le PEGDE et l'IDE, par analyse XPS, pourrait être attribuée à une différence de localisation du greffage entre les deux composés et non à une différence de quantité de matière déposée sur le substrat. Nous pouvons supposer que le PEGDE est présent plus en surface que l'IDE.

ii. Signature chimique en surface

Afin de compléter ces premiers résultats, les échantillons ont été analysés par spectroscopie infrarouge en mode ATR. Par cette méthode, la profondeur d'analyse est de 1 à 2 μ m (dans le cas d'un cristal de Germanium utilisé dans cette étude).

La Figure 100 regroupe les spectres IRTF-ATR obtenus lors de l'analyse du coton non traité, du PEGDE pur et de l'IDE pur (non déposé sur le coton).

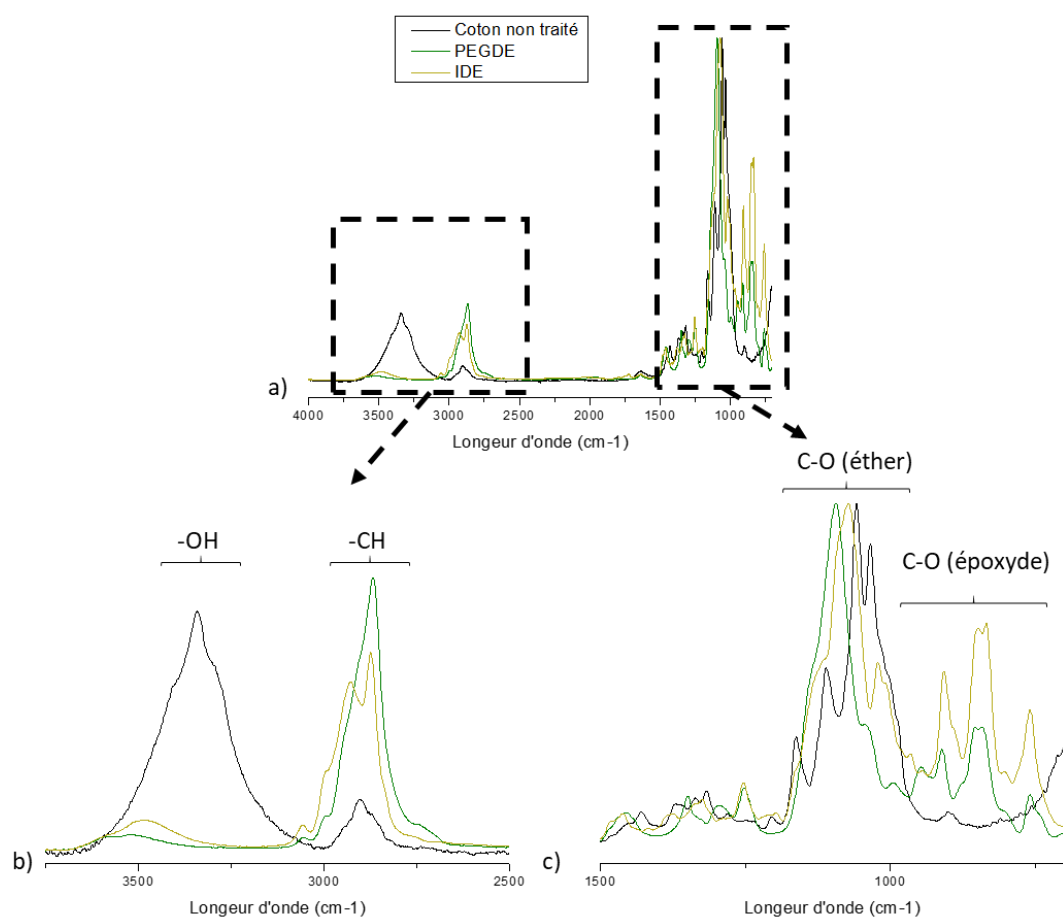


Figure 100 a) Comparaison des spectres IRTF du coton non traité, du PEGDE pur et de l'IDE pur, b) zoom des spectres entre 3750 et 2500cm⁻¹, c) zoom des spectres entre 1500 et 700cm⁻¹

Pour l'analyse du substrat non traité, le spectre obtenu présente les signaux attendus pour un substrat cellulosique (Figure 100 a). Les pics à 1034 et 1059cm⁻¹ sont attribués aux liaisons C-O-C de la cellulose. Les pics observés entre 1200cm⁻¹ et 800cm⁻¹ sont assignés à la déformation des C-O et C-O-C ; entre 1400 et 1200 cm⁻¹ à la déformation des CH-OH, vers 2905cm⁻¹ à l'élongation des liaisons CH et des groupements -CH-OH et vers 3340cm⁻¹ aux élongations des groupements hydroxyle.

Les spectres obtenus lors de l'analyse du PEGDE et de l'IDE présentent les signaux caractéristiques des dérivés époxyde (Figure 100 b et c). Une bande d'absorbance est détectée vers 1100cm⁻¹ (1094cm⁻¹ pour le PEGDE et 1071cm⁻¹ pour l'IDE). Cette bande est liée aux liaisons C-O et C-O-C d'un éther. Les pics à 915 et 1250-1254cm⁻¹ sont assignés aux élongations asymétriques et symétriques des liaisons C-O-C des cycles oxirane. L'absorbance comprise dans la bande entre 2850 et 2950cm⁻¹ est attribuée aux liaisons CH₂.

Les spectres des substrats modifiés par les formulations (5% et 20% époxyde) à base de PEGDE et d'IDE sont comparés à celui du coton non traité (Figure 101). Afin de permettre cette comparaison, les spectres ont été normalisés par rapport à la bande d'absorbance à 1059cm⁻¹, qui correspond aux

liaisons C-O-C de la cellulose et pour laquelle les différents composés époxyde ne présentent pas de pic d'absorbance.

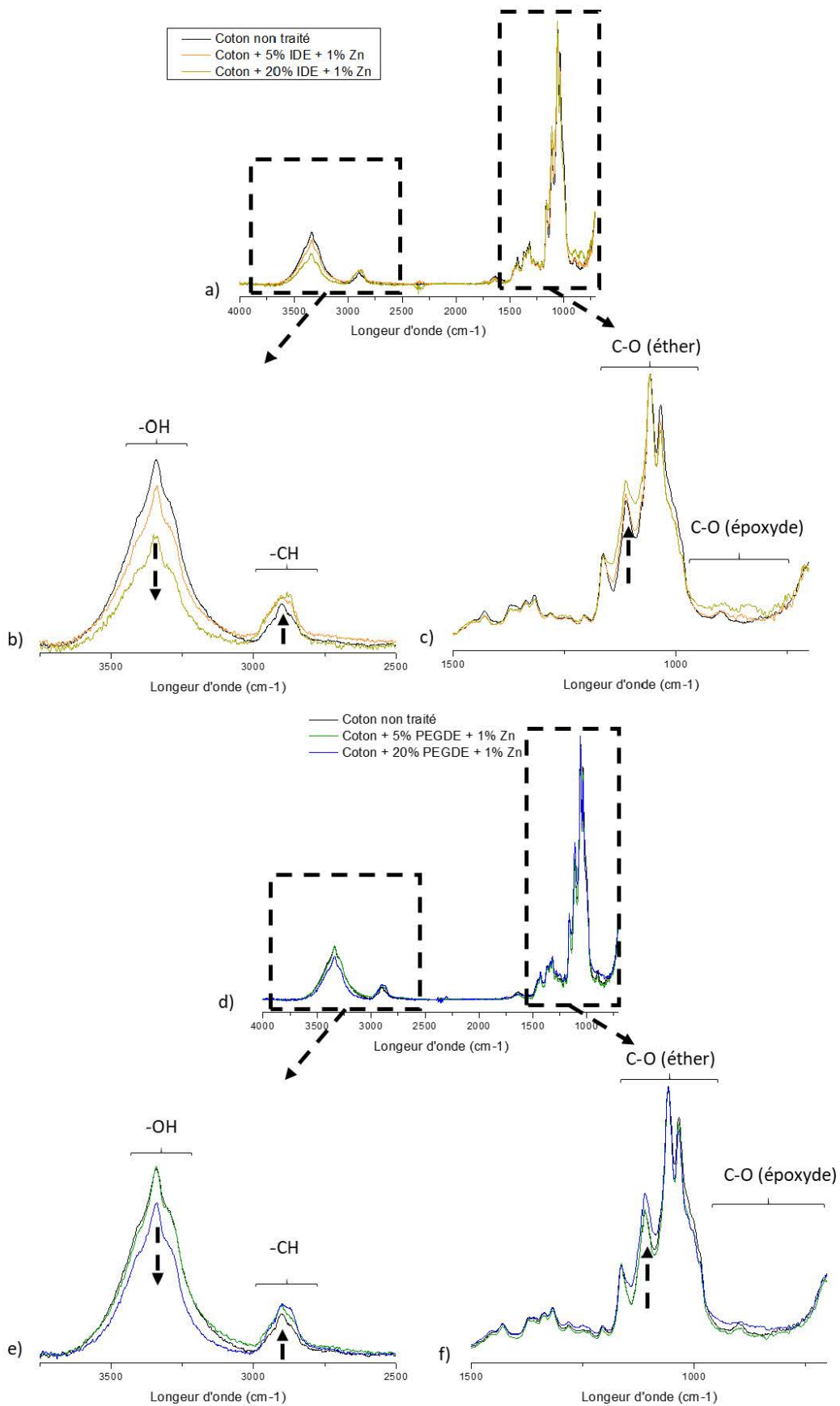


Figure 101 Comparaison des spectres IRTF du coton non traité, du coton modifié par les formulations à base d'IDE(a) et par les formulations à base de PEGDE (c) ; zoom des spectres entre 3750 et 2500cm⁻¹, (b) et e) ; zoom des spectres entre 1500 et 700cm⁻¹ (c) et f).

Le traitement à base de PEGDE et celui à base d'IDE ont un impact similaire sur l'analyse IRTF du substrat : l'intensité des bandes d'absorption à 1110 cm^{-1} et $2875\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$, relatives respectivement aux liaisons C-O-C (éther) et des liaisons -CH/-CH₂ augmente. Une chute de la bande d'absorbance associée aux fonctions -OH est observée. Elle est plus marquée dans le cas des tissus modifiés par l'IDE.

Les bandes à $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ et 1110 cm^{-1} sont associées aux CH₂ et aux C-O-C de l'éther présent dans la chaîne de PEGDE et dans la structure chimique de l'IDE. L'augmentation de l'absorbance pour ces longueurs d'ondes est donc la preuve de la présence du PEGDE et de l'IDE sur le substrat pour cette profondeur d'analyse. L'absence des pics à 915 cm^{-1} et $1250\text{-}1254\text{ cm}^{-1}$, caractéristiques de la présence de la fonction époxyde, montre que les cycles époxyde ont été ouverts (par hydrolyse, homopolymérisation ou éthérification avec la cellulose).

Une diminution de l'absorbance des liaisons hydroxyle de la cellulose est constatée. D'après le mécanisme de réaction entre un époxyde et un alcool, le nombre de fonctions hydroxyle est constant (une fonction hydroxyle est générée lors de l'éthérification). Cette diminution peut être due à une dissimulation des fonctions hydroxyle en surface des fibres par le composé époxyde greffé. Il semble difficile d'analyser cette diminution car l'absorbance des fonctions hydroxyle peut aussi varier selon la quantité d'eau adsorbée sur le tissu. On remarque que l'absorbance à 1635 cm^{-1} , attribuée à l'eau adsorbée, est plus élevée pour le coton non traité que pour les cotons modifiés par les deux époxydes. Il paraît imprudent de discuter de la présence du traitement par l'évaluation de cette bande.

La mise en évidence du composé sur le substrat est plus forte dans le cas des formulations à 20% en époxyde ; elle est associée à une augmentation de l'apport en matière à la suite du traitement et donc à une augmentation de la concentration en composés époxyde déposés.

Afin de conclure cette étude, nous avons décidé d'effectuer une analyse sur une autre localisation des différents substrats afin de juger de l'homogénéité du traitement. Les spectres utilisés pour cette comparaison sont présentés en annexe (Annexe 9). Des différences d'absorbance à 2875 cm^{-1} (liaisons -CH₂) et 1110 cm^{-1} (liaisons C-O-C (éthers)) sont observées entre les deux analyses pour les tissus modifiés par les formulations (5% PEGDE/IDE + 1%Zn et 20%IDE+1% Zn). Cette observation est synonyme d'une hétérogénéité de la détection du traitement en surface du substrat. La comparaison des spectres pour l'échantillon modifié par la formulation 20% PEGDE + 1% Zn montre que le PEGDE est détecté de manière homogène entre les deux analyses.

2) Répartition spatiale du traitement en surface du tissu

Cette partie vise à décrire la répartition spatiale du traitement sur le substrat par microscopie infrarouge afin d'étudier l'homogénéité du traitement sur un même échantillon. Dans ce but, les substrats traités par les différentes formulations à base de PEGDE et d'IDE (5% époxyde et 20% époxyde) ont été analysés par microscopie infrarouge.

La microscopie infrarouge ATR permet d'évaluer la nature d'une surface sur une zone de $400 \times 400 \mu\text{m}$. Chaque pixel de la cartographie obtenue, représente un spectre infrarouge de la surface analysée. Afin de mener l'étude et d'évaluer l'homogénéité de la détection du traitement, le rapport d'absorbance entre les bandes à 2875cm^{-1} ($-\text{CH}_2$) et à 1025cm^{-1} (C-O-C, éther) a été suivi. L'absorbance à 1025cm^{-1} est caractéristique des liaisons C-O-C de la cellulose. L'évolution du rapport d'absorbance traduit la présence (par une augmentation de ce rapport) ou non de l'époxyde greffé. L'étude de ce rapport permet aussi de s'affranchir de l'effet de densité de matière de la cellulose. La Figure 102 regroupe les cartographies du coton non traité et des substrats traités par les formulations époxyde.

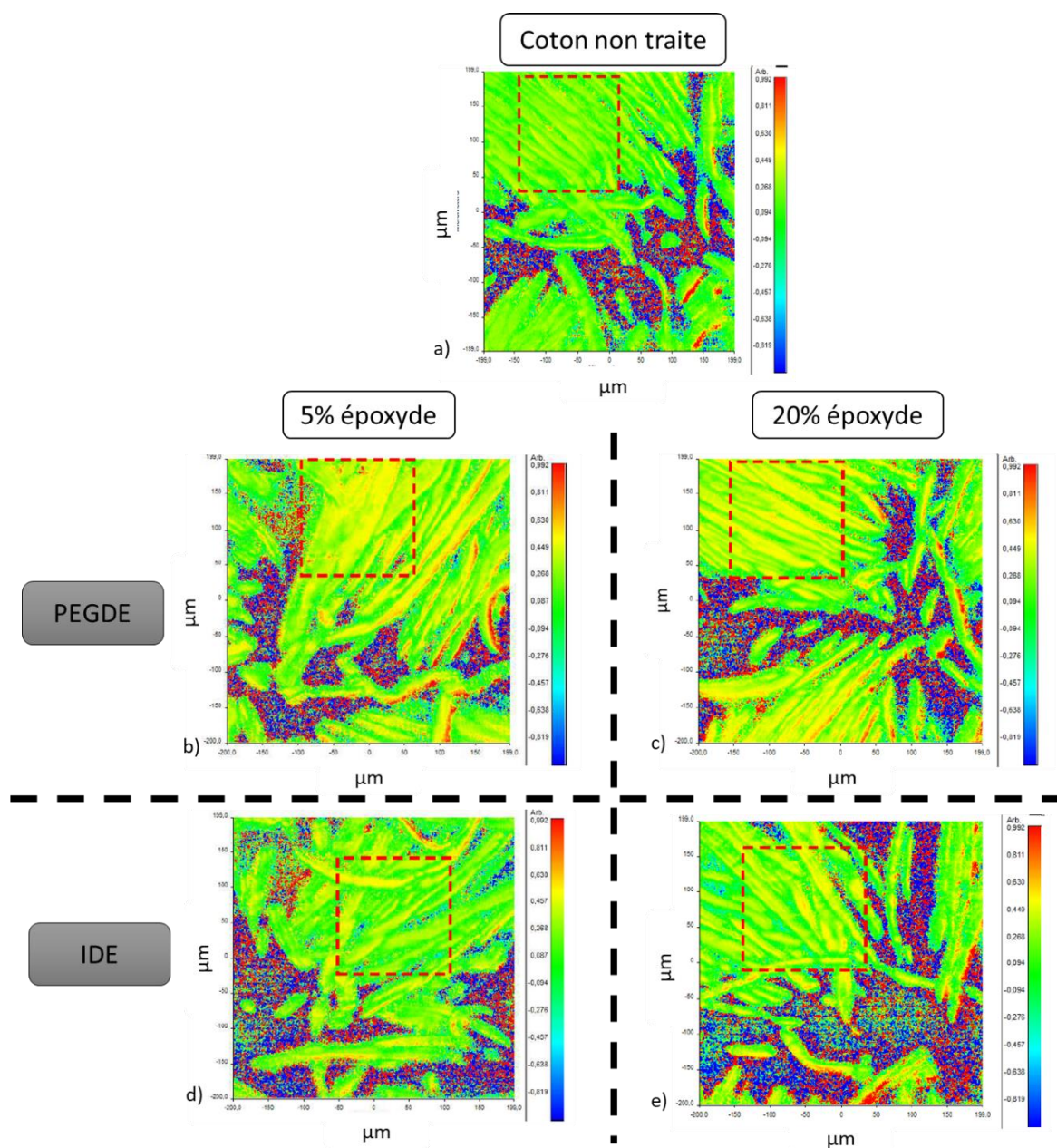


Figure 102 Cartographie du rapport d'absorbance des bandes 2875cm^{-1} et 1025cm^{-1} du substrat non traité (a), des échantillons modifiés par les formulations 5% PEGDE + 1% Zn (b), 20% PEGDE + 1% Zn (c), 5% IDE + 1% Zn (d) et 20% IDE + 1% Zn (e)

Sur ces cartographies, les différentes fibres appartenant à une maille de tissu (représenté en vert et jaune) sont identifiables. Les zones en bleu et rouge sont représentatives des zones d'espace entre les mailles du tissu. L'étude des cartographies n'est pertinente que pour les zones pour lesquelles le contact, entre le cristal du spectromètre (un cristal de germanium dans notre cas) et le tissu analysé, est jugé suffisant. Ces zones sont délimitées par un carré en pointillé rouge. La comparaison des différentes cartographies ne s'effectue qu'au sein de ces zones. La valeur du rapport de l'absorbance des bandes est associée à une couleur verte (tendant par endroit à un jaune léger) dans le cas du coton non traité (Figure 102 a).

Les cartographies des échantillons modifiés par les formulations PEGDE (Figure 102 b et c) montrent un changement de couleur du vert (pour le coton non traité) au jaune. Ce changement de couleur est synonyme d'une détection plus forte des liaisons $-CH_2$ en surface du substrat, qui est attribuée à la présence de PEGDE greffé sur le tissu. Pour les deux concentrations en époxyde, la détection de PEGDE est intense et semble homogène dans la zone délimitée.

L'augmentation des liaisons $-CH_2$ (traduit par le changement de couleur du vert au jaune) est beaucoup moins intense et semble moins homogène dans le cas des échantillons modifiés par l'IDE que pour les échantillons traités par les formulations à base de PEGDE. La détection d'IDE greffé sur le substrat est donc effective mais moins évidente et plus hétérogène que pour le PEGDE. Ces observations sont en adéquation avec les analyses IRTF-ATR. Comme pour les analyses XPS, on attribue cette différence de détection à une profondeur différente du greffage entre l'IDE et le PEGDE et non à une différence de quantité de matière greffée. En effet, on rappelle que l'apport, première preuve de greffage, est plus important pour les formulations à base d'IDE que pour celles à base de PEGDE (cf Tableau 20).

3) Suivi de la morphologie

La morphologie d'un substrat, et l'impact que l'application d'un traitement peut avoir sur celle-ci, peuvent être évalués par microscopie électronique à balayage (MEB). Dans la littérature, Zhao et al ont suivi le comportement de linters de coton face à l'hydrolyse acide via cette méthode [27]. D'autres auteurs ont montré, par cette analyse, la présence d'un dépôt sur les fibres de cellulose ou un changement morphologique après l'application d'un traitement défroissable à base de DMDHEU ou BTCA en présence ou non de nano-particules de TiO_2 [28], [29]. Le but de cette étude est donc de mettre en évidence un possible dépôt du traitement, dont la présence à la surface des fibres a été mis en évidence par analyse XPS et infrarouge, et/ou d'observer une éventuelle modification de la morphologie consécutive au traitement dans sa totalité (traitement thermique, mécanique ou chimique).

On se propose de comparer les images MEB obtenues lors de l'analyse d'un substrat non traité avec celles des échantillons traités par une formulation à 5% en PEGDE (1% catalyseur) et d'une formulation à 20% en PEGDE (1% catalyseur). Ces substrats ont été sélectionnés car la présence de

composés greffés a été révélée par infrarouge et analyse XPS de manière plus évidente que pour les échantillons modifiés par l'IDE. Les échantillons ont été analysés en différents points et selon différents grossissements (x80, x500, x3000). La Figure 103 présente une image de chaque échantillon (tissu non traité, tissu modifié par la formulation 5% PEGDE + 1% Zn et tissu modifié par la formulation 20% PEGDE + 1% Zn) pour un grossissement x3000.

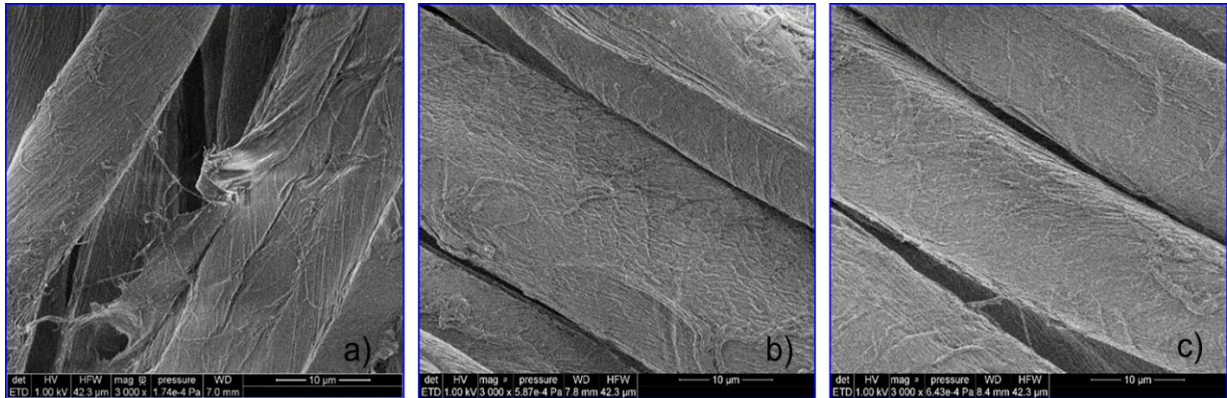


Figure 103 Image MEB d'un tissu a) non traité, b) traité par la formulation 5% PEGDE + 1% Zn(BF₄)₂ et c) traité par la formulation 20% PEGDE + 1% Zn(BF₄)₂ à un grossissement X3000

Les analyses MEB du tissu coton non traité montrent une surface non lisse et la présence d'aspérités. Aucune modification majeure de la morphologie à la suite de l'application des deux formulations à base de PEGDE n'est observée. Le traitement dans son intégralité, c'est-à-dire le traitement thermique, mécanique par le passage multiple entre les rouleaux (pendant l'exprimage) et chimique n'affecte pas la morphologie des fibres de coton du substrat.

En conclusion, cette partie avait pour but de mettre en évidence le traitement à base de composés époxyde en étudiant en particulier la signature chimique de surface et la morphologie. Les analyses XPS et infrarouge ont prouvé le greffage de PEGDE et d'IDE à la surface du tissu. Ces premières observations ont été confirmées par microscopie IR. Il s'est avéré que la détection de l'IDE est moins évidente et plus hétérogène que celle du PEGDE malgré un apport en matière plus élevé. L'interprétation retenue pour expliquer ce constat est une différence de profondeur du greffage de l'IDE par rapport au PEGDE. Nous supposons, donc, que le PEGDE est présent en surface et en extrême surface du substrat et que l'IDE est présent dans le volume du substrat mais aussi en surface. Les analyses MEB ont montré que le traitement dans son intégralité (thermique, mécanique et chimique) n'altère pas la morphologie des fibres du tissu coton.

III. Impact du traitement sur les propriétés défroissables et mécaniques

Dans cette partie, l'impact du traitement sur les propriétés défroissables mais aussi mécaniques du substrat modèle est présenté. Cette étude a pour but de comprendre l'influence de différents paramètres lors du traitement sur les propriétés, afin de sélectionner la meilleure solution pour substituer le traitement industriel. Ainsi, dans un premier temps, l'influence des paramètres de formulation (quantités d'époxyde et de catalyseur dans la formulation, apport) sur les propriétés défroissables du tissu est quantifiée. L'impact de la nature de l'époxyde est aussi évalué (comparaison des résultats obtenus lors de l'emploi de l'IDE et du PEGDE). Ensuite, l'influence de ces mêmes paramètres sur les propriétés mécaniques (contrainte et déformation à la rupture) est examinée. On se propose pour cette partie de corréler l'évolution des propriétés mécaniques et défroissables. Enfin, les propriétés (défroissables et mécaniques) des échantillons issus de l'application de certaines formulations époxyde sont comparées, à l'échelle laboratoire, avec celles du substrat modifié par la formulation industrielle utilisée actuellement. Le but est de sélectionner la formulation la plus adaptée pour la substitution de cette dernière. Les formulations testées lors des travaux de thèse sont résumées dans les Tableau 18 et 19.

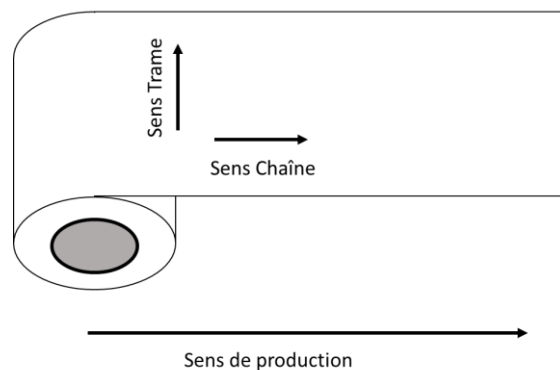


Figure 104 Schéma explicatif du sens chaîne et du sens trame d'un tissu

Un tissu est un matériau anisotrope possédant deux sens principaux d'étude : le sens chaîne (parallèle au sens de production) et le sens trame (perpendiculaire au sens de production). Certains paramètres comme le nombre de fils, la nature des fils ou leurs arrangements peuvent varier selon le sens d'étude provoquant ainsi une différence de propriétés (anisotropie) au sein du matériau.

Afin de suivre l'évolution des propriétés défroissables, les auteurs utilisent, en majorité, la somme des angles rémanents obtenus dans le sens chaîne et dans le sens trame. Dans les travaux menés dans cette thèse, la contrainte et la déformation à la rupture ont été évaluées afin de suivre l'influence du traitement sur les propriétés mécaniques.

1) Influence des paramètres du traitement sur les propriétés défroissables

Cette première partie porte sur l'analyse des propriétés défroissables des substrats traités par les différentes formulations à base de composés époxyde. Elle s'articule autour de trois axes : l'influence des paramètres du traitement (quantité de catalyseur et d'époxyde dans la formulation, apport en matière) dans le cas des formulations à base de PEGDE puis à base d'IDE et enfin l'influence de la nature de l'époxyde utilisé.

Les propriétés défroissables ont été caractérisées par la mesure des angles rémanents. Afin de quantifier les propriétés défroissables des tissus traités, la somme des angles rémanents obtenus dans le sens chaîne et trame est considérée. Ce mode de quantification est celui le plus utilisé dans la littérature sur les traitements « easy-care » [2], [10], [30]–[34]. Le protocole expérimental de la mesure d'un angle rémanent est décrit dans le chapitre V.

i. Propriétés défroissables des tissus traités par le PEGDE

La Figure 105 illustre l'influence de l'apport (a) ainsi que du pourcentage en catalyseur (b) et de PEGDE (c) dans les formulations sur la somme des angles rémanents (en sens chaîne et trame) des tissus traités. L'évaluation de l'impact du pourcentage en catalyseur est effectuée pour trois concentrations en PEGDE (2,5% en rouge, 5% en vert et 10% en bleu) (Figure 105 b), celle de l'influence du pourcentage en PEGDE pour quatre concentrations en Zn (0,5% en orange, 0,75% en vert, 1% en bleu et 2% en rouge) (Figure 105 c).

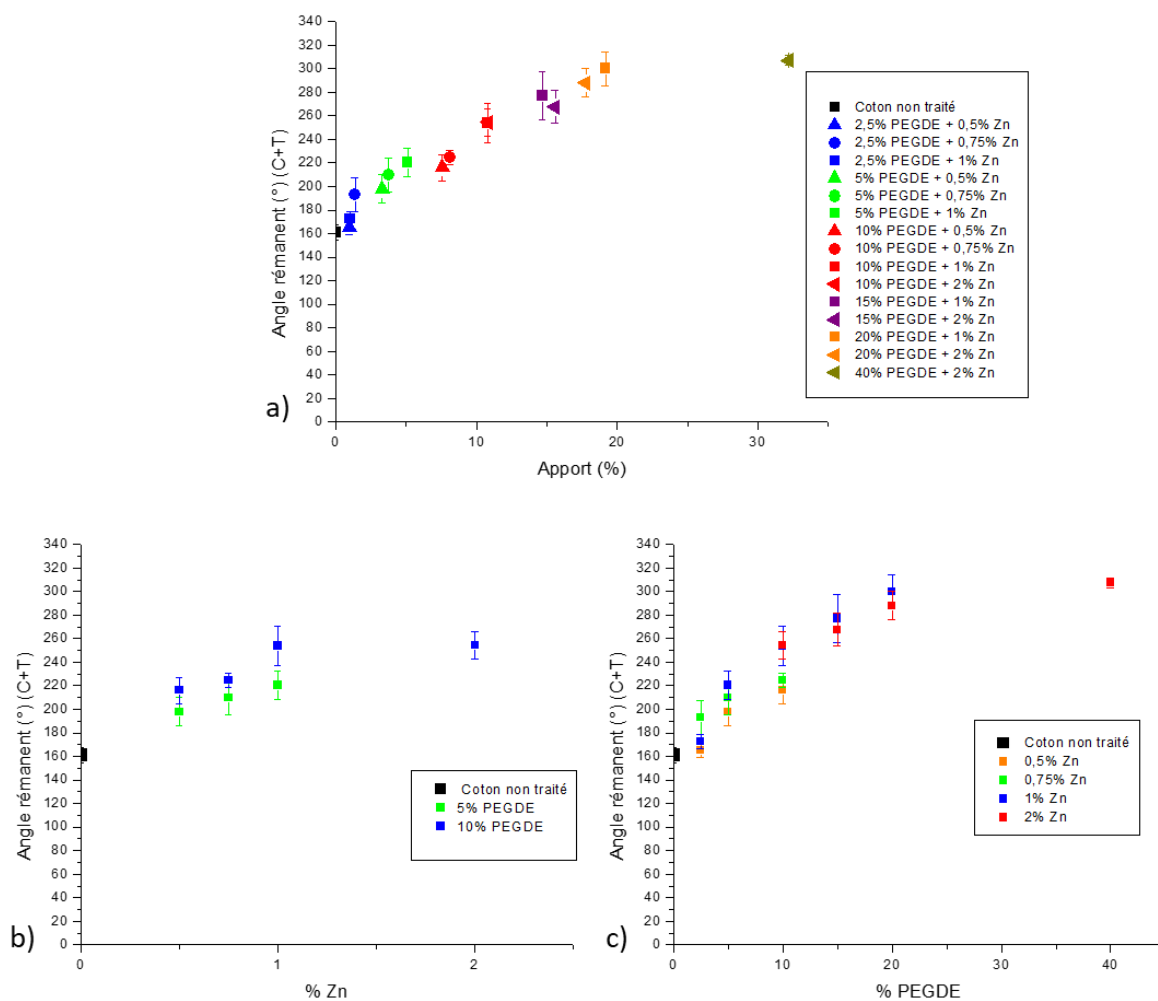


Figure 105 Impact de l'apport (a) et influence du pourcentage en catalyseur (b) et du pourcentage en PEGDE (c) introduits dans la formulation sur les propriétés défroissables des tissus traités

La somme des angles rémanents du substrat non modifié est de 161° . D'après la Figure 105 a), l'apport en matière de PEGDE joue un rôle clef sur les propriétés défroissables des tissus traités. Une augmentation de l'apport conduit à une amélioration des propriétés défroissables ; la somme des angles rémanents augmente de 165° à 300° , lorsque l'apport varie de 1% à 19%. Pour des apports supérieurs à 19%, la somme des angles rémanents semble plafonner (environ 300°). Ce constat a déjà été relevé dans la littérature par Schroeder et Condo et Jones [35], [36]. D'après les auteurs, il existe un apport seuil à partir duquel une augmentation de l'apport ne se traduit plus par une amélioration significative des propriétés défroissables. Dans leur étude, Condo et Jones s'intéressent à la variation de la moyenne des angles rémanents dans le sens chaîne et dans le sens trame et montrent que cette moyenne atteint une valeur plafond d'environ 150° à partir d'un apport en époxyde de 14% (la moyenne des angles rémanents du substrat non traité est de 80°). Dans cette étude, la nature de l'époxyde n'est pas précisée.

Dans notre étude, l'apport seuil, pour les formulations à base de PEGDE, semble être de 19% et la somme des angles rémanents maximale est approximativement de 300° . À partir de ces résultats, nous pouvons supposer qu'une augmentation de l'apport en matière s'accompagne d'une augmentation

du nombre de réticulations des chaînes de cellulose inter et intra microfibrillaires se traduisant ainsi par une amélioration des propriétés défroissables jusqu'à cette valeur limite.

De manière générale, l'augmentation du pourcentage en catalyseur permet l'amélioration des propriétés défroissables des tissus traités (Figure 105 b) : Accroissement de 22° pour les formulations à 5% PEGDE et de 38° pour les formulations à 10% PEGDE entre 0,5% et 1% Zn. La teneur en catalyseur est d'autant plus importante que la concentration en PEGDE augmente.

Comme pour le rendement de greffage, l'évolution des propriétés défroissables en fonction de la teneur en catalyseur semble montrer qu'il y ait une concentration optimale à partir de laquelle la somme des angles rémanents plafonne. Cette valeur dépend du pourcentage massique en PEGDE utilisé dans la formulation. Pour les formulations à 10% en PEGDE, le pourcentage optimal en catalyseur est égale à 1%.

L'évolution de la somme des angles rémanents en fonction du pourcentage en PEGDE dans la formulation semble suivre deux régimes (Figure 105 c). Dans un premier temps, une augmentation du pourcentage de PEGDE de 2,5% et 20% est accompagnée d'une amélioration des propriétés défroissables (de 127° entre ces deux valeurs pour la série à 1% Zn). Après 20% PEGDE, la somme des angles rémanents semble atteindre un plateau (environ 300°).

L'apport joue un rôle déterminant sur les propriétés défroissables. Ces propriétés sont améliorées par une augmentation de l'apport jusqu'à atteindre une valeur maximale (300°) pour un apport seuil (19%). Afin d'obtenir les meilleures propriétés défroissables possibles avec le PEGDE, il s'agit de développer une formulation dont l'application sur le tissu permet un apport proche de l'apport seuil.

L'apport est régi par le pourcentage en PEGDE utilisé dans la formulation et la teneur en catalyseur. Nous avons observé qu'il existe, pour chaque pourcentage massique en PEGDE dans la formulation, une teneur optimale en catalyseur pour laquelle le rendement de greffage et donc les propriétés défroissables sont maximales. Afin d'obtenir les meilleures propriétés défroissables, il faut trouver le meilleur compromis entre pourcentage de PEGDE et de catalyseur permettant de se rapprocher de l'apport seuil.

ii. Propriétés défroissables des tissus traités par l'IDE

Comme pour l'étude des formulations à base de PEGDE, nous nous sommes proposés d'évaluer l'influence de l'apport (a), du pourcentage en catalyseur (b) et en IDE (c) introduit dans la formulation sur les propriétés défroissables des tissus traités (Figure 106).

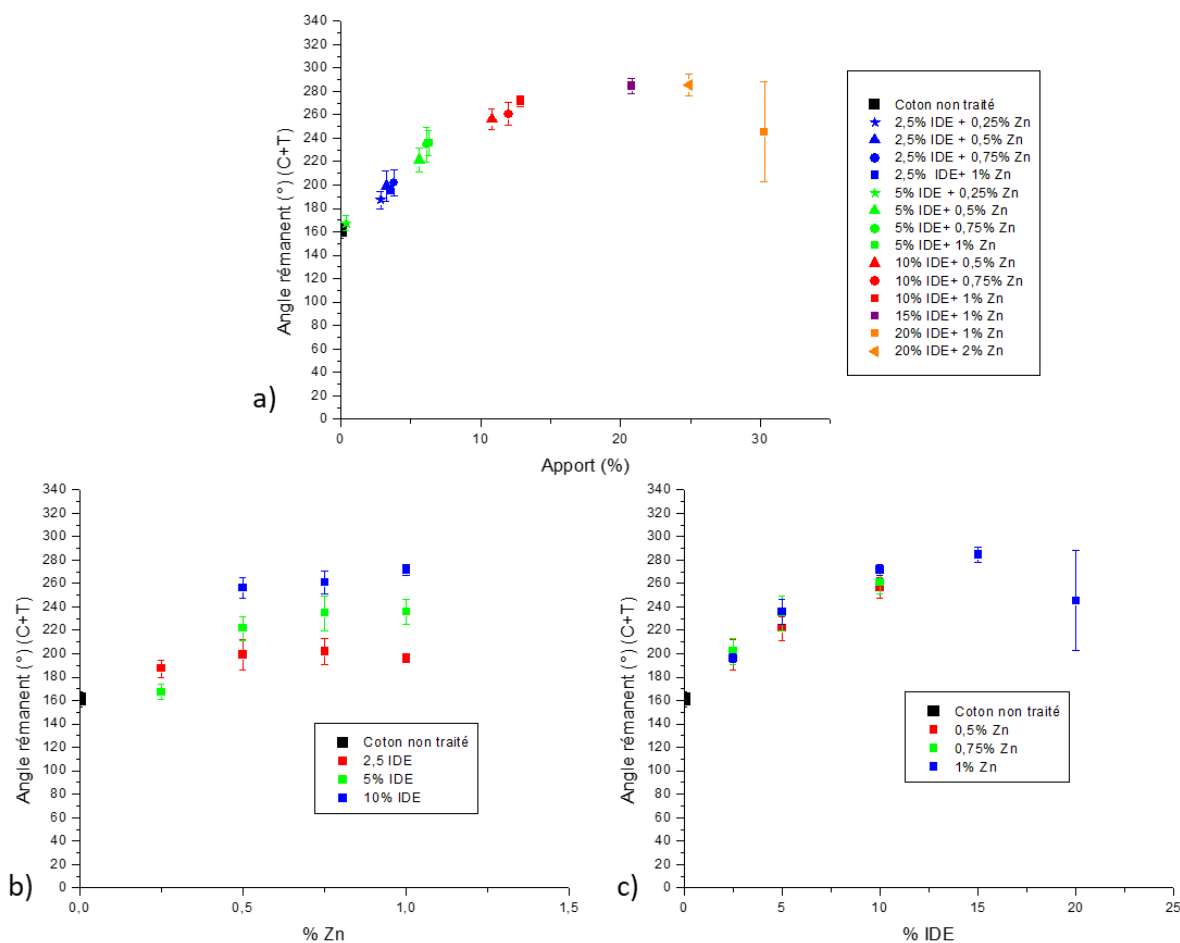


Figure 106 Impact de l'apport (a) et influence du pourcentage en catalyseur (b) et d'IDE (c) introduits dans la formulation sur les propriétés défroissables des tissus traités

De la même façon que pour l'analyse des propriétés défroissables des tissus traités par les formulations à base de PEGDE, l'apport en matière est un facteur déterminant sur l'évolution de la somme des angles rémanents (Figure 106 a). La somme des angles rémanents augmente de 100° jusqu'à atteindre une valeur constante (270°) pour un apport de 13%. Après cet apport seuil, les propriétés défroissables plafonnent. Nous observons pour l'échantillon 20% IDE + 1% Zn (apport = 30%) un changement majeur du toucher (tissu cartonneux) non observé pour tous les autres échantillons. Cette modification s'accompagne d'une chute des propriétés défroissables du tissu et d'un écart-type important dans la mesure.

Le pourcentage de catalyseur a un effet important sur les propriétés défroissables des tissus traités par l'IDE (Figure 106 b). Pour chaque pourcentage en IDE, une concentration minimale en catalyseur est nécessaire afin d'obtenir un rendement de greffage et un apport optimal permettant une amélioration nette des propriétés défroissables. Au-delà de cette concentration, la quantité de catalyseur a une faible influence sur le rendement de greffage et donc sur les propriétés défroissables des tissus. D'après la Figure 106 b), cette concentration est de 0,5% pour la série à 5% en IDE et elle est déjà atteinte à 0,25% pour les formulations à 2,5% en IDE.

L'évolution des propriétés défroissables en fonction du pourcentage en IDE introduit dans la formulation respecte les mêmes tendances que celui de l'apport (Figure 106 c). Dans un premier régime (pour des concentrations entre 2,5% et 10% IDE), la somme des angles rémanents augmente avec le pourcentage en époxyde (de 195° à 270° entre ces deux concentrations pour la série à 1% Zn (en bleu)). Après 10% en IDE, les propriétés défroissables plafonnent, voire même diminuent (pour l'échantillon 20% IDE + 1% Zn)

Comme pour les formulations à base de PEGDE, afin d'obtenir les meilleures propriétés défroissables, il s'agit de trouver le bon compromis entre la concentration en catalyseur et celle en IDE dans la formulation, afin d'atteindre un apport proche de l'apport seuil (13%).

iii. Influence de la nature de l'époxyde sur les propriétés défroissables des tissus traités

Pour conclure l'évaluation des propriétés défroissables des tissus traités par les formulations époxyde, nous nous sommes proposés d'étudier l'influence de la nature de l'époxyde sur ces propriétés. Dans ce sens, la variation de la somme des angles rémanents par rapport à l'apport a été comparée pour les deux composés époxyde (Figure 107 a). Afin de compléter cette première comparaison, il semble intéressant d'examiner les valeurs maximales de la somme des angles rémanents en fonction du pourcentage de composés époxyde introduit dans la formulation (Figure 107 b).

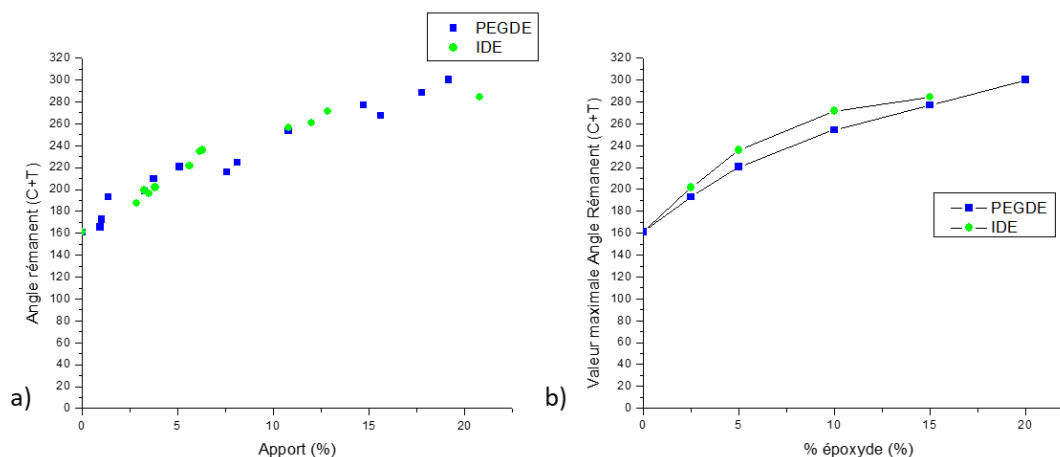


Figure 107 a) Variation de la somme des angles rémanents en fonction de l'apport et b) Valeurs maximales de la somme des angles rémanents en fonction de la quantité de pourcentage époxyde introduit dans la formulation pour les deux natures d'époxyde.

D'après la Figure 107 a), la différence de propriétés défroissables des échantillons modifiés par l'IDE ou le PEGDE est très faible selon l'apport en matière. Ce constat est surprenant car le PEGDE et l'IDE présente des structures très différentes. Par la concentration massique en fonction époxyde des deux composés, pour un apport égal, le nombre de réticulations des chaînes de cellulose doit être supérieur dans le cas de l'IDE par rapport au PEGDE. Du fait que les propriétés défroissables procurées

par les deux composés sont semblables, une caractéristique de l'IDE empêche, donc, ce composé de procurer de meilleures propriétés défroissables que celles obtenues pour le PEGDE :

- L'IDE présente un motif isosorbide dans sa structure chimique qui a pour conséquence d'apporter une rigidité au composé. Au contraire, le PEGDE par sa chaîne polyéther présente une structure chimique très flexible.
- La présence de composés secondaires présentant des fonctions hydroxyle favorise l'homopolymérisation du composé IDE (cf Chapitre II 2)). La consommation de fonctions époxyde par homopolymérisation réduit la quantité de fonction époxyde capable de réticuler les chaînes de cellulose.
- La localisation (profondeur) des époxydes sur le substrat est différente entre les deux époxydes (relevée dans le paragraphe précédent (cf II.)). L'IDE semble présent dans le volume de la fibre, le PEGDE est détecté plus en surface et extrême surface.

Une différence notable entre l'IDE et le PEGDE est observée lors de l'étude de la valeur maximale de la somme des angles rémanents en fonction du pourcentage en composé époxyde introduit dans la formulation. Pour une concentration en composé époxyde dans la formulation donnée, l'IDE conduit à de meilleures propriétés défroissables que le PEGDE. Cette différence est attribuée à un meilleur rendement de greffage pour les formulations IDE. Un rendement plus élevé induit un apport plus élevé et donc de meilleures propriétés défroissables.

À ce stade de notre étude, nous avons souhaité réfléchir sur la présence d'un apport seuil à partir duquel les propriétés défroissables plafonnent. Cet apport seuil a déjà été observé dans la littérature (sans être interprété [35], [37]) et sa valeur dépend de l'époxyde utilisé (19% pour le PEGDE et 13% pour l'IDE). Nous proposons deux réflexions : (i) la première est basée sur un parallèle entre la réticulation du tissu et la réticulation (et la densité de réticulation) d'un élastomère (Figure 108) et (ii) la deuxième est fondée sur l'étude des réactions modèles présentée dans le chapitre II.

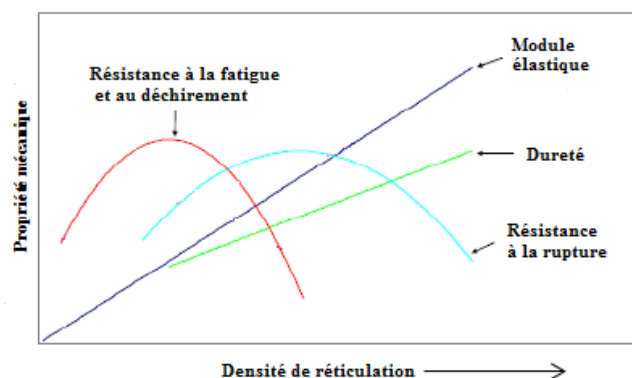


Figure 108 Influence de la densité de réticulation sur différentes propriétés mécaniques d'un élastomère [38]

(i) Un élastomère est un réseau réticulé (issu de la réticulation chimique d'un polymère), qui se caractérise par une grande déformabilité réversible [38]. Pour ce type de matériau, il est connu que les propriétés mécaniques dépendent de la densité de réticulations chimiques (Figure 108). Ainsi le module élastique et la dureté augmentent avec la densité de réticulation. La résistance à la rupture augmente jusqu'à une valeur maximale pour une densité de réticulation donnée. Une augmentation de la densité de réticulation au-delà de cette valeur entraîne, notamment, une chute de la contrainte et de la déformation à la rupture [39].

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous avons décrit que la flexibilité et l'élasticité d'un tissu sont liées à ses propriétés défroissables. Nous proposons ainsi de faire un parallèle entre la densité de réticulation d'un élastomère et celle d'un tissu traité par une formulation époxyde. Dans le cas du tissu, la densité de réticulation est directement liée à l'apport. Nous émettons donc l'hypothèse que l'augmentation de l'apport et ainsi du nombre de réticulations sur le tissu coton permet l'amélioration de l'élasticité du tissu, et donc de ses propriétés défroissables jusqu'à atteindre un maximum pour un apport seuil. L'augmentation de l'apport au-delà de cette valeur limite (et par conséquent du nombre de réticulations) ne permet pas d'améliorer l'élasticité et peut même réduire la flexibilité du tissu et donc ses propriétés défroissables (par exemple pour l'échantillon 20% IDE + 1% Zn).

La valeur limite de l'apport est plus faible lors de l'utilisation de l'IDE par rapport au PEGDE. En se référant à notre parallèle, cette observation peut être interprétée par la présence du motif isosorbide dans la structure chimique de l'IDE qui conduit à une perte supplémentaire de flexibilité en comparaison de la chaîne poly(éther) de PEGDE qui est très flexible. De plus, la concentration massique en fonction époxyde est plus élevée pour l'IDE, ce qui peut mener à la création d'un réseau plus dense et donc moins flexible.

(ii) L'étude des réactions modèles, présentée dans le chapitre précédent, a montré que plus le rapport entre fonctions époxyde et fonctions hydroxyle est élevé, plus le composé époxyde a tendance à homopolymériser. Ainsi, la présence d'un plateau de propriétés défroissables, à partir d'un apport limite, peut être due au fait que l'homopolymérisation de l'époxyde est favorisée à partir d'un pourcentage massique de composés déposés sur le tissu. Pour de faibles apports, les fonctions époxyde du composé réagissent avec la cellulose et permettent la réticulation des chaînes de cellulose, et donc l'amélioration des propriétés défroissables. Au-dessus de ce pourcentage limite, nous pouvons penser qu'une partie des fonctions époxyde est consommée par des réactions d'homopolymérisation, limitant ainsi la densité de réticulation inter/intra-microfibrilles.

Ce comportement dépend de la nature chimique du composé. L'apport seuil est plus faible pour l'IDE que le PEGDE. Cette différence peut être attribuée à une plus faible concentration massique en fonction époxyde, mais aussi à la présence de fonctions hydroxyle dans certains sous-produits composant l'IDE, issus de réactions secondaires lors de la synthèse du composé (cf Chapitre II 2) i.).

Comme expliqué dans la littérature, la présence de fonctions hydroxyle dans la structure chimique d'un composé époxyde peut favoriser l'homopolymérisation et la création de réseaux hyperbranchés [40]. La présence des fonctions hydroxyle au sein des structures chimiques des sous-produits favorise la compétition entre homopolymérisation et éthérification pour l'IDE.

Pour conclure l'étude des propriétés défroissables par les formulations époxyde, il peut être intéressant de comparer les propriétés défroissables obtenues par la modification du substrat via des formulations à base de PEGDE ou d'IDE avec ceux relatées dans la littérature [10]. Benerito et al ont appliqué, sur un tissu coton, des formulations aqueuses à base de diglycidyle éther de 1,4 butanediol (BDE) et de diglycidyle éther de glycérol (GDE) en présence de $Zn(BF_4)_2$ couplées à un traitement thermique à 140°C pendant 3min. Le Tableau 22 rassemble et compare les données de cette étude avec celles issues de l'application de deux formulations à base d'IDE et de PEGDE.

| Formulation | Apport | Somme des angles rémanents | Amélioration des propriétés défroissables (%) |
|-----------------------------------|---------------|-----------------------------------|--|
| Coton non traité (Benerito) [10] | # | 171° | # |
| 18,5% BDE + 2% Zn (Benerito) [10] | 13% | 265° | 55 |
| 18,5% GDE + 2% Zn (Benerito) [10] | 12,6% | 284° | 66 |
| Coton non traité | # | 161° | |
| 15% PEGDE + 1% Zn | 14,7% | 277° | 72 |
| 10% IDE + 1% Zn | 12,8% | 272° | 69 |

Tableau 22 Comparaison des propriétés défroissables obtenues lors de l'application de formulations époxyde dans l'étude de Benerito et celles obtenues pour le PEGDE et l'IDE.

Les données illustrées dans le Tableau 22 montrent que pour des apports équivalents, l'amélioration des propriétés défroissables est légèrement supérieure lors de l'utilisation d'IDE et de PEGDE (respectivement 69 et 72%), par rapport à l'utilisation de BDE et GDE (respectivement 55 et 66%). L'utilisation de PEGDE et d'IDE semble donc tout aussi efficace voire meilleure que celle du BDE ou du GDE après comparaison avec les résultats décrits dans la littérature.

2) Influence des paramètres du traitement sur les propriétés mécaniques

D'après la littérature, l'application d'un traitement défroissable à base de composés époxyde peut affecter négativement les propriétés mécaniques du substrat modifié [41], [42]. Les auteurs ont

constaté notamment une chute de la force à la rupture. Ainsi, nous nous proposons d'étudier deux propriétés : la contrainte et la déformation à la rupture, caractérisées par des essais de traction. La contrainte à la rupture est la contrainte maximale supportée par le tissu avant la rupture de l'éprouvette. Elle s'exprime en MPa. La déformation à la rupture est la déformation maximale atteinte par l'éprouvette lors de sa rupture. Elle s'exprime en %. Ces deux caractéristiques ont été évaluées dans le sens chaîne et dans le sens trame. Les valeurs présentées dans cette partie résultent des moyennes de la contrainte et de la déformation à la rupture obtenues lors des essais sur quatre échantillons pour chaque sens d'étude. Les courbes moyennes, obtenues lors des essais de traction à la rupture du substrat modèle dans les deux sens d'analyse (chaîne et trame), sont présentées en Figure 109 (vitesse de traction=100m/min).

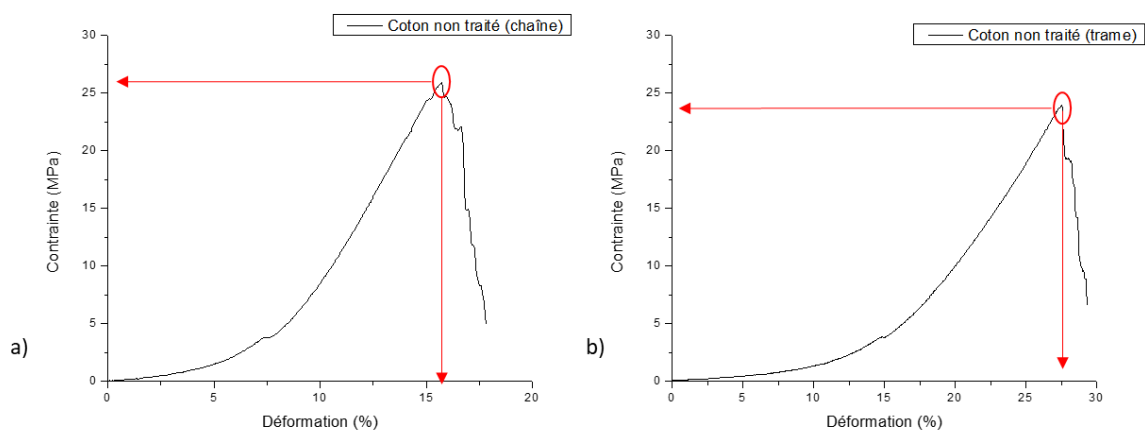


Figure 109 Essai de traction à la rupture d'un tissu coton non traité dans le sens chaîne (a)) et dans le sens trame(b)) à une vitesse de 100m/min

Une première étude a été menée afin d'optimiser les essais de traction. Le but de celle-ci est de sélectionner la vitesse de traction fixée pour le suivi de la contrainte et de la déformation à la rupture dans cette partie. Ainsi, des essais sur quatre échantillons de coton non traités dans chaque sens (chaîne et trame), ont été menés à des vitesses différentes : 10, 50,100 et 300m/min. Les valeurs moyennes de la déformation et de la contrainte à la rupture sont présentées dans le Tableau 23.

| Vitesse (m/min) | Contrainte à la rupture sens chaîne (MPa) | Contrainte à la rupture sens trame (MPa) | Déformation à la rupture sens chaîne (%) | Déformation à la rupture sens trame (%) |
|-----------------|---|--|--|---|
| 10 | 23,4±3,3 | 20,4±5,1 | 15,7±1,0 | 27,4±1,7 |
| 50 | 20,6±2,3 | 20,7±1,6 | 14,6±1,2 | 26,6±1,8 |
| 100 | 26,9±1,8 | 24,3±0,7 | 15,6±0,3 | 28,2±1,0 |
| 300 | 31,9±1,6 | 27,7±2,7 | 16,6±0,7 | 27,1±0,6 |

Tableau 23 Contrainte et déformation à la rupture dans les sens chaîne et trame du substrat modèle non traité (tissu coton) à différentes vitesses

La contrainte et la déformation à la rupture dans les deux sens dépendent de la vitesse de traction. Au regard des écart-types des différentes valeurs obtenues, nous avons choisi d'utiliser une vitesse référence de déplacement de la traverse de 100m/min pour notre étude.

Une différence notable est remarquée entre la déformation à la rupture dans le sens chaîne et celle dans le sens trame. Ce caractère anisotrope peut être expliqué par une différence de tissage (arrangement des fils entre eux) et/ou de nombre de fils entre les deux sens. En revanche, la contrainte à la rupture est, quant à elle, très proche dans les deux sens d'étude. Seule l'étude concernant l'évolution des propriétés mécaniques dans le sens chaîne est détaillée dans la suite de ce chapitre. Ce choix est justifié par le fait que le sens chaîne représente le sens principal d'utilisation d'un tissu. Ce sens d'étude est aussi celui le plus étudié dans la littérature. L'analyse complète des propriétés mécaniques dans le sens trame est disposée en annexe (Annexe 10 et Annexe 11) et est discuté dans la partie IV. 3).

Dans un premier temps, l'effet du catalyseur seul et du traitement thermique sur les propriétés mécaniques du substrat est évalué. Ensuite, l'influence des paramètres de traitement (pourcentages d'époxyde et de catalyseur dans la formulation et apport) ainsi qu'une corrélation entre les propriétés défroissables et mécaniques sont présentées et discutées, et ce pour les deux types de formulations (à base d'IDE et de PEGDE).

i. Impact du catalyseur et du traitement thermique sur les propriétés mécaniques du substrat

Afin d'évaluer l'impact du catalyseur et de l'application du procédé sur les propriétés mécaniques du tissu, des essais de traction ont été réalisés sur des échantillons traités par des formulations aqueuses de catalyseur (0%, 0,5%, 1%, 2% Zn). Le cas de l'échantillon à 0% Zn correspond à l'évaluation de l'impact du foulardage et du traitement thermique sur les propriétés mécaniques. La Figure 110 regroupe les courbes de traction de ces échantillons (dans le sens chaîne) qui sont comparées à celles d'un échantillon de coton non traité. Comme précisé précédemment, ces essais ont été effectués sur quatre échantillons pour chaque formulation. La figure ne représente qu'un de ces quatre essais.

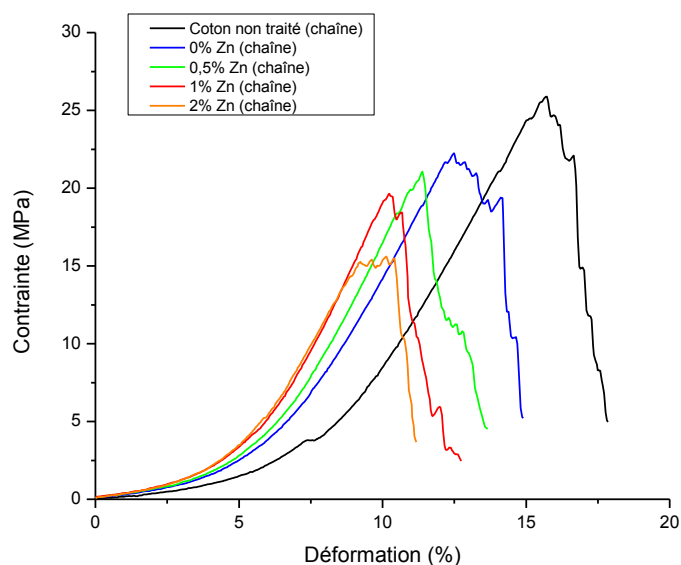


Figure 110 Courbes d'essais de tractions du tissu non traité et traité par des formulations contenant différents pourcentages de catalyseur (0%, 0,5%, 1% et 2%) dans le sens chaîne

À partir de ces courbes, nous pouvons observer que l'application du procédé seul (formulation aqueuse, traitement mécanique et traitement thermique (140°C, 3min)) altère les propriétés mécaniques (déformation et contrainte à la rupture). Cet effet est accentué par l'ajout de catalyseur dans la formulation appliquée sur le tissu. Afin d'examiner plus précisément cette variation de propriétés, les valeurs moyennes (issues des quatre essais de traction) de la déformation et de la contrainte à la rupture des substrats traités sont représentées en Figure 111.

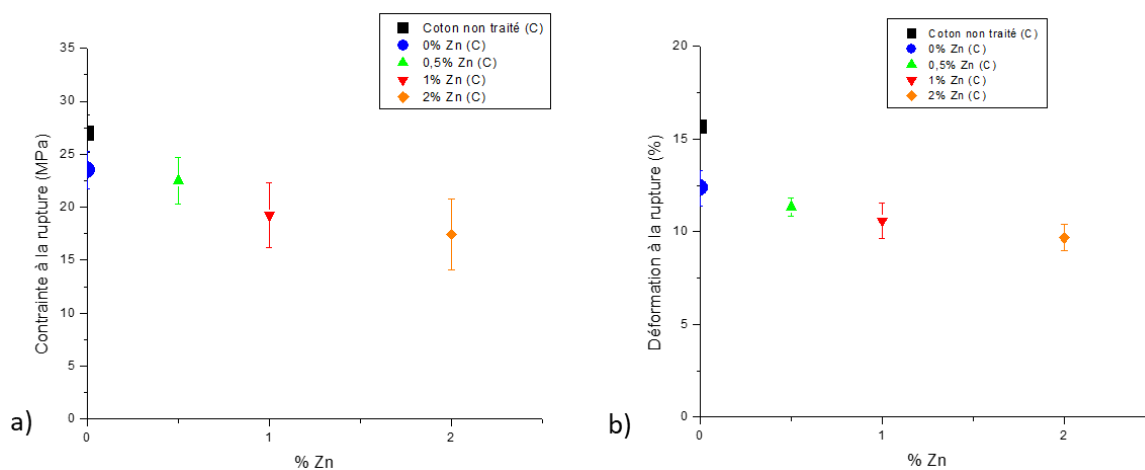


Figure 111 Variation de la contrainte (a) et de la déformation (b) à la rupture en fonction du pourcentage en catalyseur dans le sens chaîne

Une diminution de la contrainte à la rupture, de 3,4 MPa, est observée après l'application d'une formulation sans catalyseur (Figure 111 a). Elle peut être induite par le traitement mécanique que subit le substrat lors des passages successifs dans la « machine à pâtes » (étape de foulardage) ou par le traitement thermique. La chute de la contrainte est accentuée par l'augmentation du pourcentage de catalyseur. Ainsi, elle atteint une valeur de 4,3MPa à la suite de l'application d'une formulation à 0,5%

Zn et de 9,5MPa pour l'échantillon traité par une formulation à 2% Zn. Cette diminution des valeurs moyennes est toutefois à nuancer par les valeurs élevées des écart-types.

D'après la Figure 111 b), le pourcentage de déformation à la rupture est diminué de 3,3% (de 15,6% à 12,3%) par l'application du procédé de traitement. De même que pour la contrainte à la rupture, la diminution observée est augmentée faiblement avec la concentration en catalyseur (1% (11,3%) entre l'échantillon pour lequel le procédé seul est appliqué et l'échantillon traité par une formulation à 0,5% Zn). Elle chute de 1,7% (9,6%) supplémentaire entre les échantillons traités par les formulations à 0,5% Zn et 2% Zn.

Nous pouvons donc conclure que, d'une part, l'application du procédé seul (application d'une formulation aqueuse, traitement mécanique lors du foulardage et traitement thermique) détériore les propriétés mécaniques du tissu, et d'autre part que cette dégradation est (faiblement) accentuée en présence de catalyseur acide dans la formulation (très probablement par hydrolyse acide des chaînes de cellulose).

Dans la littérature, il a été décrit que l'application d'une formulation à base de DMDHEU, de poly(acide carboxylique) ou d'époxyde en présence d'un catalyseur de réaction conduit à une diminution de la force à la rupture (directement liée à la contrainte à la rupture) (cf Chapitre I) [1], [8]–[10], [43], [44]. Segal et *al* ont rapporté une dégradation de la force et de la déformation à la rupture suite à un traitement aqueux et ils ont montré que l'ajout de nitrate de zinc (utilisé comme catalyseur pour des formulations de DMDHEU) exacerbe cet effet [45]. Cette altération des propriétés mécaniques est attribuée à une diminution du degré de polymérisation des chaînes de cellulose, mesurée par viscosité (dans l'acétate d'éthyle après nitration). De même, Yang et *al* ont attribué la diminution de la force à la rupture, par un traitement à base de $MgCl_2$ (couramment utilisé comme catalyseur lors de l'utilisation de DMDHEU), à une baisse de la masse molaire des chaînes de cellulose, caractérisée par diffusion de la lumière [46]. Une autre étude a décrit la dégradation acide de la cellulose lors de l'utilisation d'acide de Lewis pour la fonctionnalisation de substrats cellulosiques [47]. L'utilisation de $Zn(BF_4)_2$ y est énoncée mais aucune caractérisation n'est présentée pour ce type de catalyseur. Il semble donc que la détérioration des propriétés mécaniques lors de l'application du procédé en présence du catalyseur soit la conséquence d'une diminution du degré de polymérisation de la cellulose induite par l'hydrolyse (acide) des chaînes.

Dans une autre étude, Yang et *al* ont montré, à travers l'utilisation de différentes concentrations en acide succinique, que l'hydrolyse acide des chaînes de cellulose dépend du pH [44]. Cette étude a été menée en absence d'hypophosphite de sodium, à 180°C pendant 2min ; la réticulation des chaînes de cellulose par l'acide succinique est impossible dans ce cas. Ainsi, pour une solution à 1% en acide succinique présentant un pH de 2,65, la perte de la force à la rupture est de 15%. Une augmentation du

pourcentage à 6% en acide succinique diminue le pH à 2,19 et la force à la rupture est réduite de 11% (26% contre 15% pour la formulation à 1% en acide succinique).

Pour notre étude, une formulation à 2% Zn présente un pH de 4,5 et une formulation de 1% Zn un pH de 4,3. La variation du pH ne peut pas expliquer la chute des propriétés mécaniques entre ces deux points. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que pour notre système, la diminution du rapport AGU : Catalyseur réduit les propriétés mécaniques. La dégradation des propriétés mécaniques semble donc principalement due au procédé de traitement dans sa totalité.

Afin de compléter l'étude sur l'impact de la formulation sur les propriétés mécaniques du substrat traité, des comparaisons sont effectuées entre les propriétés mécaniques du tissu non traité et de celles des tissus traités par différentes formulations à base de PEGDE et d'IDE. Aucune courbe de traction n'est présentée dans la suite de cette partie, ceci afin d'alléger le contenu du manuscrit. Les résultats sur l'effet des paramètres des différentes formulations appliquées et de l'apport sont décrits en fonction de la nature de l'époxyde (PEGDE puis IDE).

ii. *Évaluation des propriétés mécaniques des tissus traités par les formulations PEGDE*

L'influence du pourcentage d'époxyde et de catalyseur dans la formulation ainsi que l'apport sur la contrainte et la déformation à la rupture est étudiée. Nous examinerons ensuite l'influence de la somme des angles rémanents sur ces deux propriétés.

La Figure 112 présente la variation de la contrainte et de la déformation à la rupture en fonction du pourcentage en PEGDE dans la formulation pour différentes séries à pourcentage en catalyseur fixé (1% en bleu et 2% en rouge).

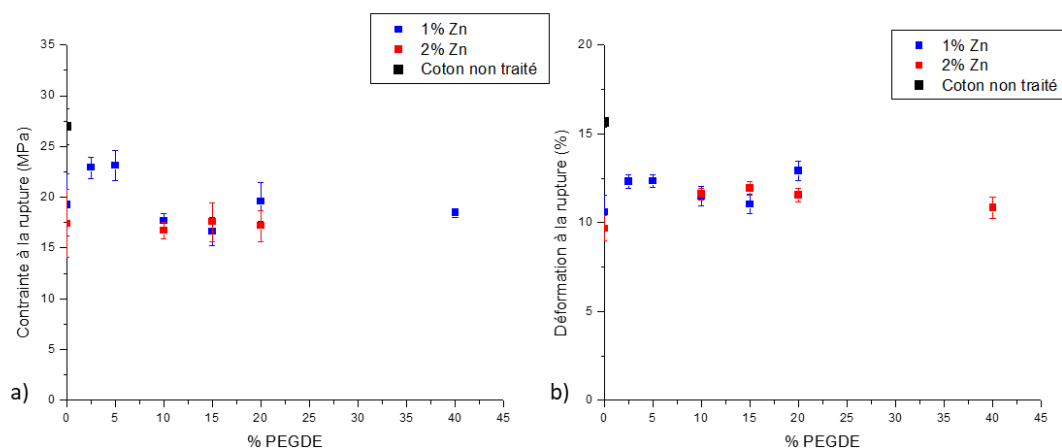


Figure 112 Influence du pourcentage de PEGDE introduit dans la formulation sur la contrainte(a) et la déformation (b) à la rupture pour différentes concentrations en Zn (1% en bleu et 2% en rouge) dans le sens chaîne.

Nous observons une diminution des propriétés mécaniques pour tous les échantillons traités en comparaison de celles du substrat d'origine non traité (au minimum de 3,9MPa pour la contrainte à la rupture et de 2,7% (de 15,6 à 13,9%) pour la déformation à la rupture). Pour des pourcentages massiques en PEGDE <5%, la contrainte à la rupture des échantillons est nettement supérieure à celle de l'échantillon traité par le catalyseur (environ 23 MPa contre 19,5MPa). Pour des pourcentages massiques supérieurs à 5% en PEGDE, la contrainte à la rupture des échantillons est constante en fonction du pourcentage en PEGDE et est du même ordre de grandeur que celle de l'échantillon modifié par le catalyseur (19,5MPa pour la série à 1% et 17,4MPa pour la série à 2%). La déformation à la rupture ne semble pas évoluer avec la variation du pourcentage en PEGDE dans la formulation. Pour chaque échantillon, elle est supérieure à celle de l'échantillon traité par le catalyseur associé (10,5% pour la série à 1% Zn et 9,6% pour la série à 2% Zn).

L'information principale à extraire de ces deux graphiques est que l'ajout de PEGDE dans la formulation ne détériore pas plus les propriétés mécaniques qu'une formulation ne contenant que du catalyseur, et peut même les améliorer. L'ajout de PEGDE dans la formulation semble donc réduire l'impact négatif du catalyseur sur les propriétés mécaniques. On peut émettre deux hypothèses pour expliquer ce phénomène :

- i/ la perte des propriétés mécaniques par l'hydrolyse des chaînes de cellulose est compensée par une réticulation de celle-ci, par un composé présentant une structure très flexible
- ii/ l'hydrolyse des chaînes de cellulose est ralentie par la présence de PEGDE dans le milieu réactionnel et par la complexation des espèces réactives (cf Chapitre II IV 2).

L'influence du pourcentage de catalyseur sur les propriétés mécaniques (Figure 113) est évaluée pour deux séries : les échantillons traités par les formulations à 2,5% PEGDE (en rouge) et à 10% en PEGDE (en bleu).

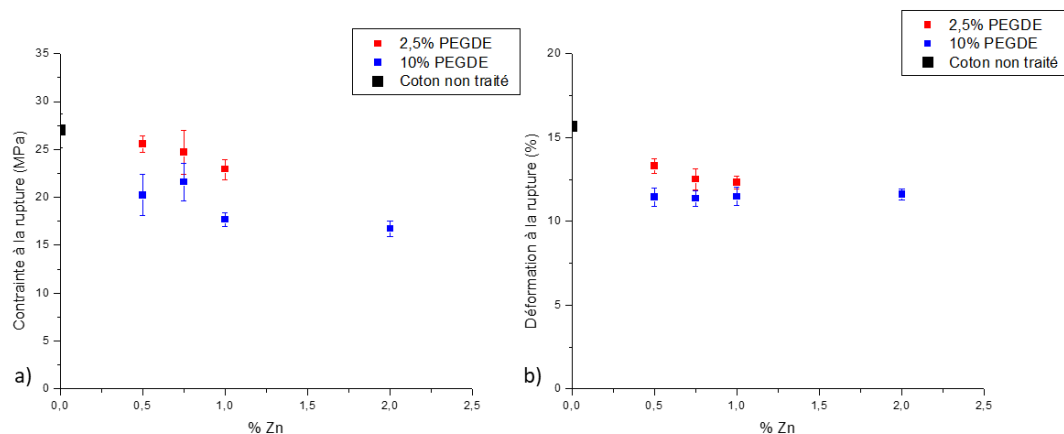


Figure 113 Influence du pourcentage de Zn introduit dans la formulation sur la contrainte(a) et la déformation (b) à la rupture pour différentes concentrations en PEGDE (2,5% en rouge et 10% en bleu) dans le sens chaîne.

D'après la Figure 113 a), la contrainte à la rupture a tendance à diminuer avec l'augmentation du pourcentage en catalyseur dans la formulation. Ainsi, pour la série à 10% en PEGDE, une diminution de 6,7 MPa est observée pour l'échantillon traité par la formulation 10% PEGDE + 0,5% Zn. Elle chute de 3,6 MPa supplémentaire pour l'échantillon 10% PEGDE + 2% Zn. Ce comportement est semblable à celui observé pour les échantillons traités par le catalyseur. L'altération de la contrainte à la rupture est attribuée à une hydrolyse des chaînes de cellulose.

L'influence du pourcentage de catalyseur sur la déformation à la rupture (Figure 113 b) est différente pour les deux séries étudiées. Comme observé pour les échantillons traités par le catalyseur, la déformation à la rupture diminue avec l'augmentation de la teneur en catalyseur pour les formulations à 2,5% en PEGDE. Elle varie de 13,3% à 12,3% entre les deux concentrations limites. Pour ces formulations, l'évolution de la déformation à la rupture est similaire à celle des échantillons traités par le catalyseur.

Pour les formulations à 10% en PEGDE, la déformation à la rupture est constante (environ 11,5%) quel que soit le pourcentage en catalyseur utilisé. Pour cette concentration, le PEGDE limite l'impact négatif sur la déformation à la rupture induite par le catalyseur. Comme précédemment, ceci peut être attribué à la réticulation des chaînes par le PEGDE ou à une limitation de l'hydrolyse des chaînes par la présence du PEGDE.

Nous nous sommes proposés d'évaluer l'influence de l'apport, paramètre dépendant du pourcentage en PEGDE et en catalyseur, sur les propriétés mécaniques des tissus traités par chaque formulation expérimentée (présentée dans le Tableau 18). La Figure 114 illustre la variation de la contrainte (a) et de la déformation (b) à la rupture, dans le sens chaîne, en fonction de l'apport.

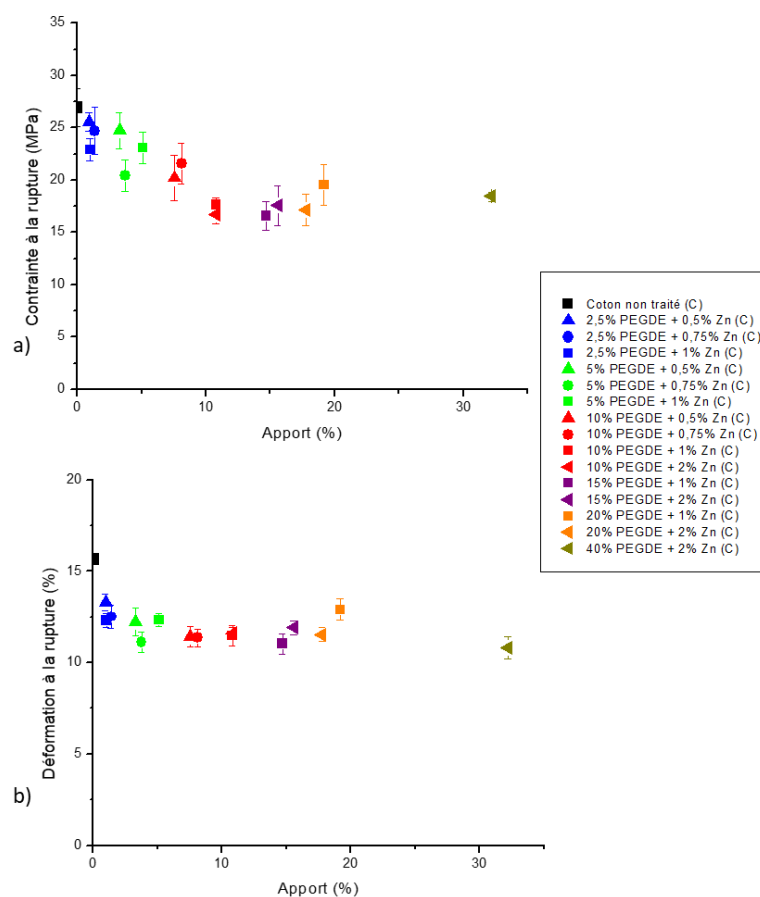


Figure 114 Influence de l'apport en matière sur la contrainte (a) et la déformation (b) à la rupture dans le cas de l'application de formulations à base de PEGDE dans le sens chaîne

L'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de l'apport en matière (Figure 114a) semble suivre deux régimes. Le premier est valable pour des apports compris entre 1% et 11%. Sur cet intervalle la contrainte à la rupture varie de 24,7 à 16MPa. Pour des apports supérieurs à 11%, on entre dans un second régime, où de petites variations de la contrainte à la rupture sont observées. La chute de la contrainte à la rupture par rapport à celle du coton non traité est d'environ 10 MPa pour ce régime.

L'évolution de la déformation à la rupture semble invariante par rapport à l'apport. Pour tous les échantillons, la déformation à la rupture est plus faible que celle du substrat initial et est comprise entre 10,8% et 13,3%.

De cette étude, il semble se dégager que l'apport est un facteur très influent sur la contrainte à la rupture mais ne semble pas avoir de réel effet sur la déformation dans le sens chaîne. La Figure 115 présente la relation entre les différentes propriétés mécaniques et les propriétés défroissables des échantillons.

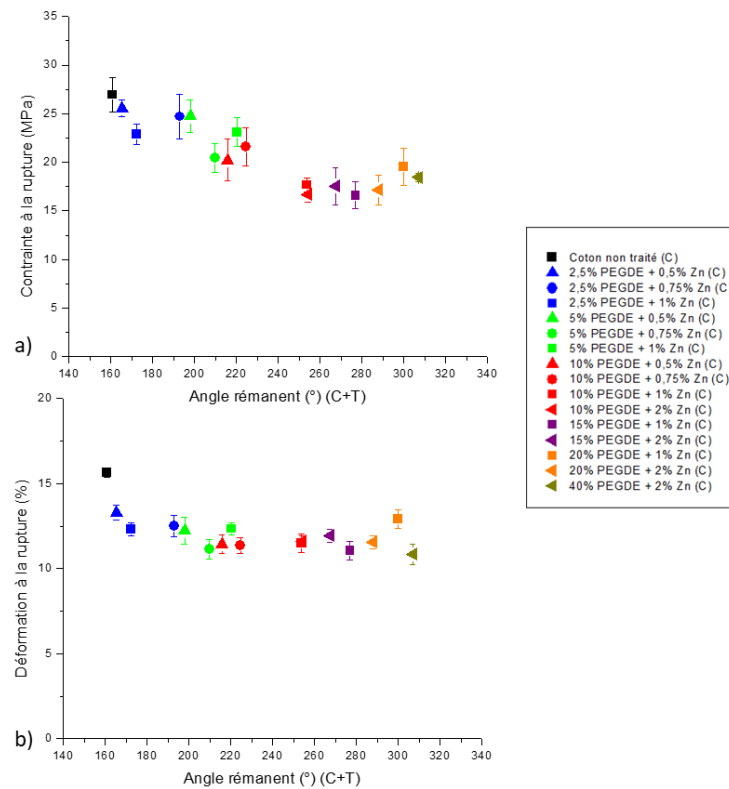


Figure 115 Influence de la somme d'angles rémanents sur la contrainte (a) et la déformation (b) à la rupture dans le cas de l'application de formulations à base de PEGDE dans le sens chaîne

Le profil d'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la somme des angles rémanents est similaire à celui observé précédemment pour l'apport. Cela est cohérent, car il a été montré dans la partie III.2)i. que les propriétés défroissables dépendent fortement de l'apport en matière. Deux régimes de variation sont notés. Sous le premier, une diminution de cette propriété est observée avec l'augmentation de la somme des angles rémanents jusqu'à environ 250°. Ensuite, la contrainte à la rupture semble invariante et d'environ 17MPa.

Dans la littérature, Yang et *al* ont proposé différentes hypothèses quant à l'origine de la détérioration des propriétés mécaniques d'un substrat modifié par un traitement « easy-care » [44]. Selon eux, une partie de cette diminution est due à l'hydrolyse acide des chaînes de cellulose par l'action du catalyseur (cf Chapitre III III. 2) i.). Une réduction supplémentaire peut être observée et est attribuée à la réticulation des microfibrilles de cellulose par l'agent réactif.

Nous observons, dans notre étude, que la contrainte à la rupture varie avec l'apport et la somme des angles rémanents, tous deux liés à la réticulation des chaînes de cellulose. Nous avons aussi constaté que la présence de PEGDE dans la formulation et/ou la réticulation des chaînes de cellulose par le PEGDE limite l'altération de la contrainte à la rupture générée par l'hydrolyse acide des chaînes de cellulose en présence de catalyseur. On en conclut que la réticulation des chaînes par le PEGDE

compense en partie l'hydrolyse acide des chaînes de cellulose (par le catalyseur) mais provoque une diminution progressive de la contrainte à la rupture.

La déformation à la rupture varie très peu avec la somme des angles rémanents. Cependant, comme pour tous les facteurs précédemment étudiés (pourcentage de PEGDE, Zn et apport), une chute drastique de la déformation à la rupture est constatée entre les échantillons traités et le substrat initial (de 15,6% pour le coton non traité à environ 12-13% pour les échantillons modifiés). La déformation obtenue présente une valeur du même ordre de grandeur que celle observée lors de l'application du procédé seul (expérience présentée dans la partie III. 2)i.). La cause principale de la diminution de la déformation à la rupture, pour ce type de formulation, semble donc être l'application du procédé, à savoir, le traitement mécanique lors du foulardage et le traitement thermique. On peut supposer que la réticulation des chaînes de cellulose par le PEGDE compense l'hydrolyse acide des chaînes de cellulose par la présence du catalyseur

iii. *Évaluation des propriétés mécaniques des tissus traités par les formulations à base d'IDE*

Comme pour les échantillons modifiés par les formulations à base de PEGDE, l'évolution de la contrainte et de la déformation à la rupture des échantillons traités par les formulations à base d'IDE est évaluée selon différents paramètres. Les observations effectuées dans cette partie peuvent différer de celles rapportées précédemment (dans le cas des formulations à base de PEGDE) du fait de la différence de structures chimiques entre ces deux composés.

L'évolution de la contrainte et de la déformation à la rupture des échantillons modifiés selon le pourcentage en IDE est illustrée pour les formulations à 1% en catalyseur (Figure 116).

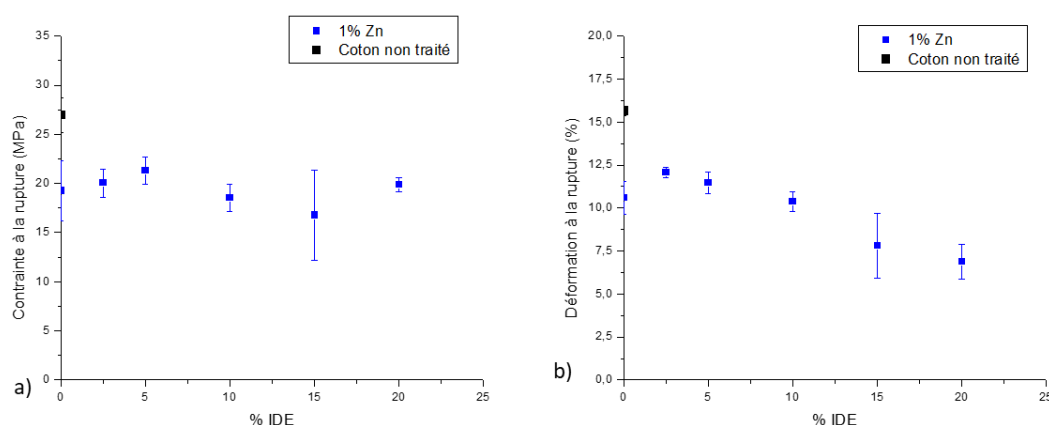


Figure 116 Influence du pourcentage d'IDE introduit dans la formulation sur la contrainte(a) et la déformation (b) à la rupture pour un pourcentage en Zn fixé (1%) dans le sens chaîne

La variation du pourcentage d'IDE introduit dans la formulation ne semble pas avoir d'influence sur l'évolution de la contrainte à la rupture des échantillons. Cependant, on remarque une diminution de

la contrainte pour tous les échantillons par rapport au substrat initial. Elle est du même ordre de grandeur que celle obtenue lors de l'analyse de l'échantillon traité par le catalyseur seul (environ 19MPa).

D'autre part, la déformation à la rupture diminue progressivement (de 12% pour l'échantillon à 2,5% en IDE à 6,8% pour l'échantillon à 20% en IDE). Pour des pourcentages en IDE inférieurs ou égaux à 10%, la déformation à la rupture est du même ordre de grandeur (voire légèrement supérieure) à celle de l'échantillon modifié par le catalyseur. Sur cet intervalle, comme pour le PEGDE, on peut supposer que la réticulation des chaînes de cellulose par l'IDE compense l'hydrolyse des chaînes de cellulose. La déformation à la rupture des échantillons traités par les formulations à 15 et 20% en IDE est inférieure à celle de l'échantillon traité par le catalyseur seul. La réticulation des chaînes de cellulose par un composé présentant une structure chimique très rigide, telle que celle de l'IDE, peut être à l'origine de ce comportement.

L'influence du pourcentage de catalyseur introduit dans la formulation sur les propriétés mécaniques est présentée en Figure 117 pour deux séries : les formulations à 2,5% IDE (en vert) et à 5% IDE (en bleu)

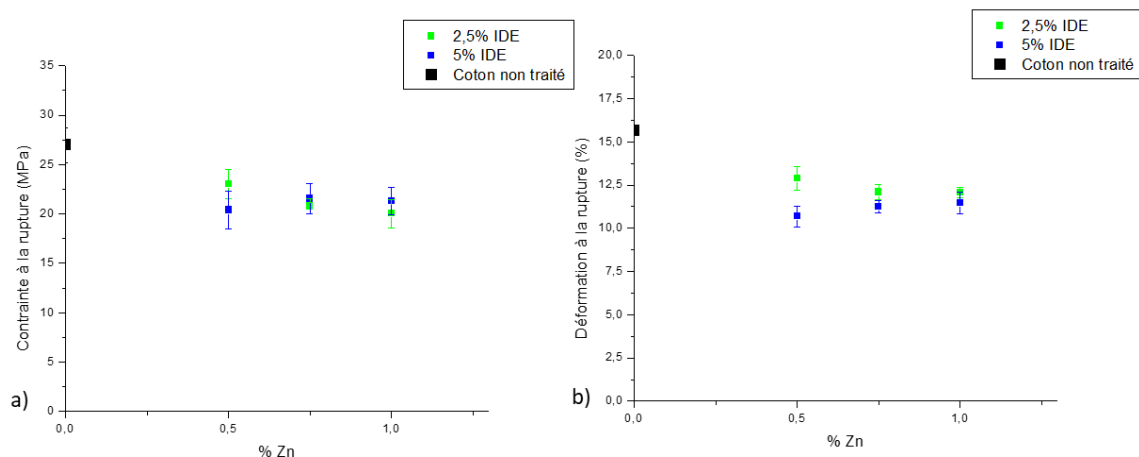


Figure 117 Influence du pourcentage en catalyseur introduit dans la formulation sur la contrainte (a) et la déformation (b) à la rupture pour différentes concentrations en IDE (2,5% en vert et 5% en bleu) dans le sens chaîne

Les deux séries se distinguent par leurs profils d'évolution. À faible concentration en IDE (2,5%), la contrainte et la déformation à la rupture diminuent faiblement lorsque la concentration en catalyseur augmente (chute de 3MPa et de 0,8% entre les deux extrêmes). Ceci est en accord avec les conclusions issues de l'étude de l'impact du catalyseur sur les propriétés mécaniques.

Au contraire, pour les formulations présentant un pourcentage en IDE de 5%, la contrainte et la déformation à la rupture ne varient pas avec la concentration en catalyseur. Pour ces concentrations, comme pour le PEGDE, on peut supposer que la réticulation des chaînes par l'IDE compense l'impact négatif du catalyseur sur les propriétés mécaniques

La Figure 118 permet de suivre l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de l'apport en matière d'IDE sur le tissu.

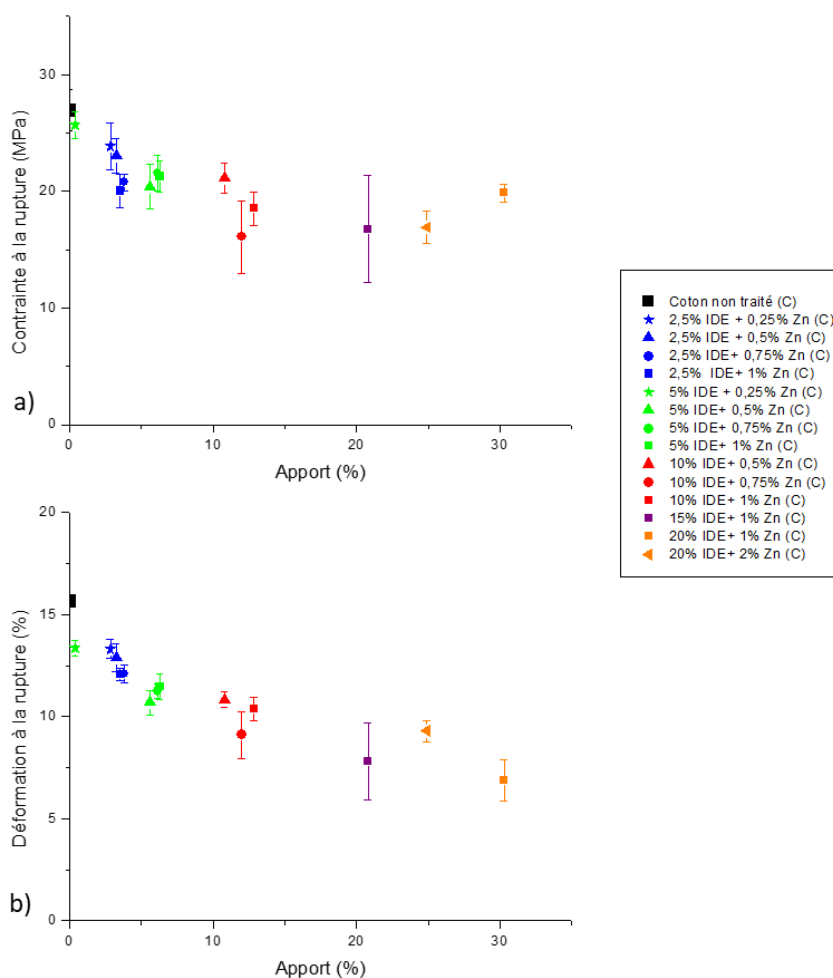


Figure 118 Influence de l'apport en matière sur la contrainte (a) et la déformation (b) à la rupture dans le cas de l'application de formulations à base d'IDE dans le sens chaîne

L'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de l'apport semble suivre deux régimes successifs. Le premier régime s'étend sur l'intervalle entre 0,4% et 13% pour lequel la contrainte à la rupture chute de 7,2MPa (de 25,7 à 18,5MPa). Le deuxième régime concerne les apports supérieurs à 13%. Dans cette zone, la contrainte varie peu avec l'apport.

La déformation à la rupture est altérée de façon progressive avec l'apport en matière. Elle chute de 13,3% à 6,8% entre l'apport le plus faible et le plus fort. De plus, on constate une chute de la déformation à la rupture entre le substrat non traité et le substrat modifié par le plus faible apport. Cette chute ne suit pas la régression linéaire qui peut être faite lors du suivi de cette propriété en fonction de l'apport. Elle ne peut donc pas être expliquée par l'apport et résulte probablement de l'application du procédé de traitement sur les échantillons.

On propose d'étudier les relations entre les propriétés mécaniques et défroissables des échantillons modifiés par les formulations à base d'IDE à travers la Figure 119.

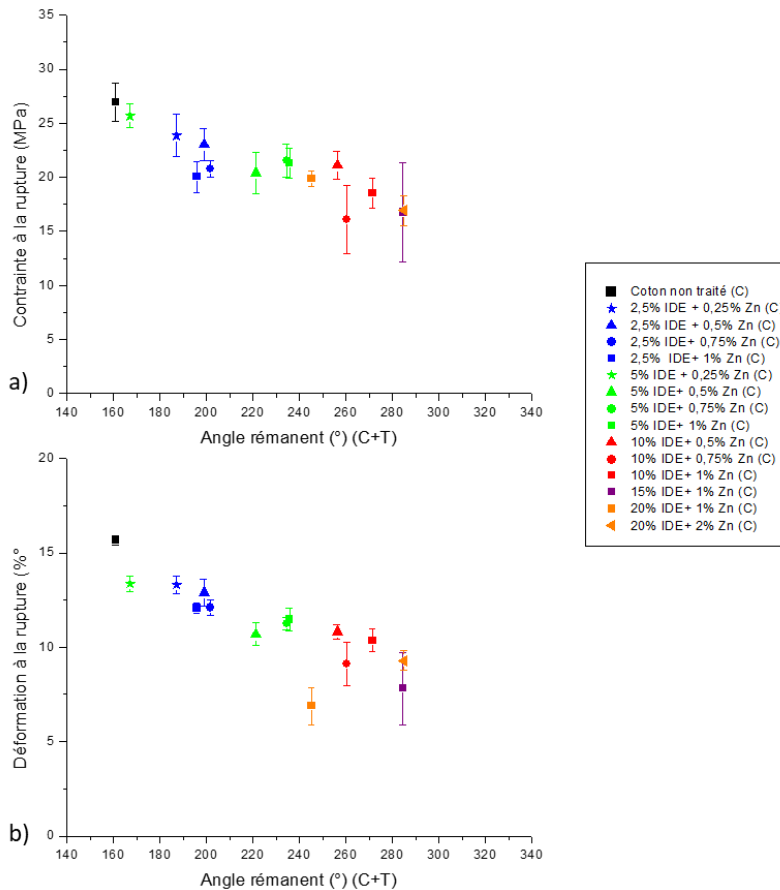


Figure 119 Influence de la somme d'angles rémanents sur la contrainte (a) et la déformation (b) à la rupture dans le cas de l'application de formulations à base d'IDE dans le sens chaîne

La contrainte à la rupture des échantillons diminue progressivement avec l'augmentation de la somme des angles rémanents : de 25,7MPa pour l'échantillon présentant les moins bonnes propriétés défroissables (170°C) à 16,9MPa pour l'échantillon présentant les meilleures (285°). Pour les échantillons présentant les moins bonnes propriétés défroissables, une faible chute de la contrainte à la rupture est notée (de 26,9 à 25,7MPa) par rapport au substrat non modifié. Cette chute est plus faible que celle constatée lors de l'étude de l'impact du procédé (1,2MPa ici contre 3,4MPa pour le procédé seul). On peut supposer que la réticulation des chaînes de cellulose neutralise en partie, dans un premier temps, la dégradation des chaînes de cellulose par l'application du procédé en présence du catalyseur. Cependant, l'augmentation du nombre de réticulation (mise en évidence par l'amélioration des propriétés défroissables) implique une altération progressive de la contrainte à la rupture.

La déformation à la rupture suit le même comportement que la contrainte. On peut donc interpréter que la réticulation des chaînes de cellulose par l'IDE compense en partie la dégradation de la cellulose par l'application du procédé (traitement mécanique et thermique), en présence du catalyseur mais est aussi à l'origine d'une altération progressive de la déformation à la rupture.

iv. Influence de la nature de l'époxyde utilisé

Nous nous sommes proposés d'étudier l'influence de la nature de l'époxyde sur l'évolution de la contrainte et la déformation à la rupture. Pour se faire, le comportement des propriétés mécaniques en fonction de l'apport et de la somme des angles rémanents des échantillons modifiés par le PEGDE a été comparé à celui obtenu avec les échantillons traités par l'IDE (Figure 120).

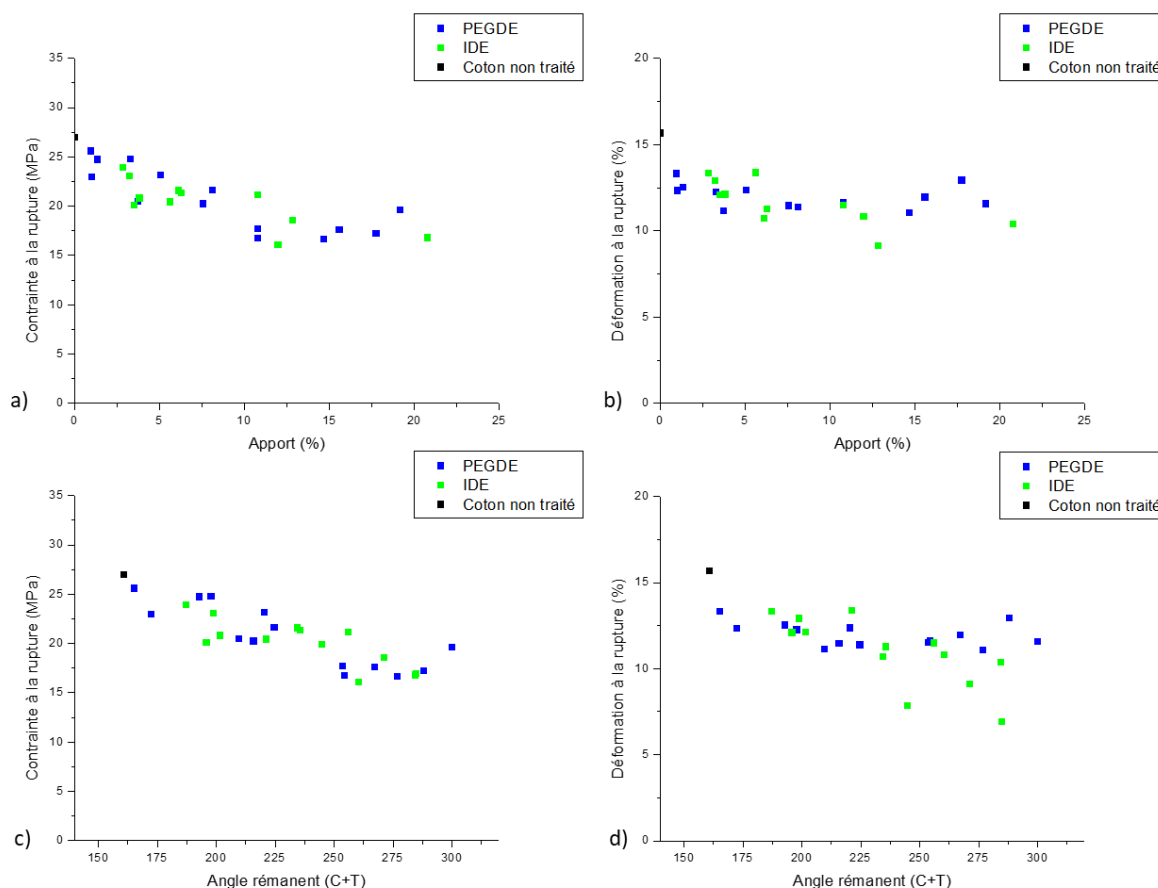


Figure 120 Comparaison de l'évolution de la contrainte (a, c) et de la déformation à la rupture (b, d) en fonction de l'apport (a, b) et de la somme des angles rémanents (c, d) entre les échantillons traités par le PEGDE et ceux traités par l'IDE.

La variation de la contrainte à la rupture selon l'apport et l'angle rémanent (Figure 120 a et c) suit la même tendance pour les deux époxydes. La contrainte à la rupture est diminuée par la réticulation des chaînes de cellulose indépendamment de la nature de l'époxyde.

L'évolution de la déformation à la rupture dépend de la nature de l'époxyde. La réticulation des chaînes de cellulose par le PEGDE neutralise une partie de la dégradation causée par l'application du procédé en présence du catalyseur. La réticulation des chaînes de cellulose par l'IDE compense cette même dégradation mais est aussi à l'origine d'une altération progressive de la déformation à la rupture. Cette différence peut être attribuée à divers facteurs :

- La différence de structure chimique : l'IDE est composé de motif isosorbide rigide pouvant limiter la mobilité des chaînes et à l'inverse le PEGDE est composé d'une chaîne poly(éther) flexible.
- La concentration massique en fonction époxyde est plus élevée dans le cas de l'isosorbide. La longueur des ponts de réticulation est plus courte dans ce cas. Dans le cas des réseaux réticulés, il est connu qu'une distance plus courte entre nœuds de réticulation implique une perte de la résistance à la rupture [38].
- La présence de fonctions hydroxyle dans la structure chimique de l'IDE peut entraîner la création d'un réseau réticulé plus dense.
- La différence de localisation de greffage des deux composés (le PEGDE majoritairement en surface et extrême surface de la fibre et l'IDE dans le volume de la fibre) révélée précédemment dans ce chapitre (cf 0 II)

Nous proposons de comparer la détérioration de la contrainte à la rupture dans le sens chaîne observée lors de l'utilisation d'IDE et de PEGDE aux résultats présentés par Benerito et *al* lors de l'utilisation de GDE et BDE dans des conditions similaires (traitement thermique à 140°C pendant 3 min) (Tableau 24) [10].

| Formulation | Apport | Amélioration des propriétés défroissables (%) | Perte de la contrainte à la rupture (%) |
|-----------------------------------|---------------|--|--|
| 18,5% BDE + 2% Zn (Benerito) [10] | 13% | 55 | 35 |
| 18,5% GDE + 2% Zn (Benerito) [10] | 12,6% | 66 | 37,3 |
| 15% PEGDE + 1% Zn | 14,7% | 72 | 34 |
| 10% IDE + 1% Zn | 12,8% | 69 | 31 |

Tableau 24 Comparaison des propriétés défroissables et mécaniques obtenues lors de l'application de formulations époxydes dans l'étude de Benerito et celles obtenues pour le PEGDE et l'IDE

La comparaison des résultats issus de l'étude de Benerito et *al*. et des nôtres montre que les formulations à base d'IDE et de PEGDE détériorent moins fortement les propriétés mécaniques du substrat traité, pour des apports équivalents et des propriétés défroissables plus élevées, que les formulations à base de BDE et GDE expérimentées par Benerito et *al*.

3) Bilan des tendances

Le suivi de l'évolution des propriétés défroissables, pour les échantillons traités par le PEGDE et ceux de l'IDE, a conclu en un rôle primordial de l'apport. La somme des angles rémanents augmente progressivement avec l'apport jusqu'à atteindre une valeur limite (propre à chaque époxyde) à partir de laquelle, une augmentation de l'apport n'a quasiment plus d'influence sur l'évolution des propriétés défroissables. Cet apport seuil est plus élevé pour le PEGDE (19%) que pour l'IDE (13%). Deux hypothèses sur l'origine de cet apport seuil peuvent être émises :

i) d'un point de vue mécanique, après un parallèle avec la mécanique des réseaux réticulés, cet apport seuil s'explique par un nombre de réticulation seuil à partir duquel une augmentation du nombre de réticulation de chaînes de cellulose n'améliore plus, voire altère, les propriétés défroissables.

ii) d'un point de vue chimique, on peut supposer un changement de réaction favorisée à partir de cet apport seuil. Pour des apports inférieurs, la quantité de composé greffé est due à l'éthérification et à la réticulation de la cellulose. L'augmentation de l'apport, au-delà de cet apport seuil, est causée par l'oligomérisation du dérivé époxyde.

La différence d'apport limite entre les deux époxydes peut être due :

- à la présence de motif isosorbide dans la structure chimique de l'IDE et à une plus forte concentration massique en fonction oxirane pour l'IDE, si on se réfère à notre réflexion basée sur la mécanique du substrat.

- d'un point de vue chimique, à la présence de fonctions hydroxyle dans certains sous-produits présents dans l'IDE, qui favorisent l'oligomérisation.

- et à la différence de localisation des deux composés sur le substrat, mise en évidence précédemment dans le chapitre.

Dans le sens chaîne, la réticulation des chaînes de cellulose par le dérivé époxyde permet de contrebalancer en partie l'altération causée par l'application du procédé (traitement thermique et mécanique) en présence du catalyseur acide (hydrolyse des chaînes de cellulose). Cependant, l'augmentation du nombre de réticulations réduit progressivement la contrainte à la rupture dans ce sens d'étude. La nature de l'époxyde n'a pas d'influence sur l'évolution de cette propriété. Au contraire, une différence est notée pour l'évolution de la déformation à la rupture. L'augmentation du nombre de réticulations n'a pas d'impact sur cette propriété dans le cas du PEGDE alors que la déformation à la rupture est progressivement réduite dans le cas de l'IDE. Nous attribuons ce constat à la différence de structure chimique entre l'IDE (motif isosorbide rigide) et le PEGDE (chaîne poly(éther) flexible), à la différence de concentration massique en fonction oxirane entre ces deux composés et/ou à la différence de localisation des composés sur le substrat.

Dans le sens trame (les graphiques relatifs à cette étude sont présentés en Annexe 2 et 3), la réticulation des chaînes de cellulose permet aussi de neutraliser en partie la dégradation causée par l'application du procédé en présence de catalyseur. L'augmentation du nombre de réticulations des chaînes de cellulose n'a pas d'effet négatif sur la contrainte à la rupture dans le cas du PEGDE. La contrainte à la rupture est diminuée dans le cas de l'IDE avec l'augmentation de l'apport et de la somme des angles rémanents. La déformation à la rupture est diminuée avec l'augmentation de la densité de réticulation dans les deux cas. La diminution est plus forte pour l'IDE du fait de la présence des motifs isosorbide dans la structure chimique.

Les différences de tendances observées dans le sens chaîne et trame peuvent être attribuées à l'anisotropie du substrat ainsi qu'à la localisation des composés époxyde.

4) Impact des traitements à base de composés époxyde sur la couleur du tissu

Cette partie vise à évaluer l'effet des traitements, à partir des composés époxyde (IDE et PEGDE), sur la couleur du tissu. Pour ce faire, la colorimétrie a été quantifiée en utilisant l'espace chromatique $L^*a^*b^*$. Cette mesure permet de quantifier trois facteurs propres à chaque échantillon : le facteur L^* correspondant à la clarté de l'échantillon, le paramètre a^* représente la valeur de l'échantillon sur un axe de la couleur verte à la couleur rouge, le paramètre b^* représente la valeur de l'échantillon sur un axe de la couleur bleue à la couleur jaune (Figure 121).

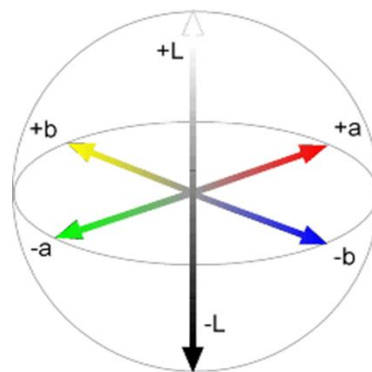


Figure 121 Définition des paramètres L^* , a^* et b^*

Pour juger de la coloration des échantillons, nous nous intéressons à la différence de couleurs définie par l'Équation 13. Cette caractéristique est basée sur la différence de couleur entre l'échantillon traité par une formulation époxyde et le substrat non modifié.

$$\Delta E = \sqrt{(l_2 - l_1)^2 + (b_2 - b_1)^2 + (a_2 - a_1)^2}$$

Équation 13 Définition de la différence de couleurs entre deux échantillons

D'après la littérature, la différence de couleur entre deux échantillons est visible à l'œil nu si le ΔE est supérieur à 2,3 [48], [49]. La Figure 122 regroupe les ΔE calculés pour tous les échantillons modifiés par les formulations à base d'IDE et de PEGDE. Une comparaison photographique entre un échantillon modifié par la formulation 20% IDE + 1% Zn et le substrat non traité est aussi proposée.

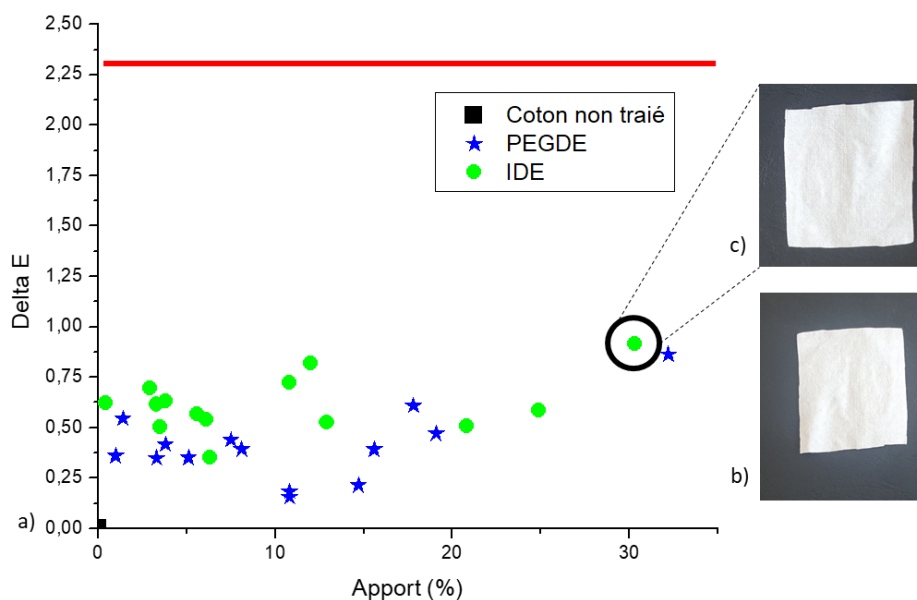


Figure 122 a) Influence de l'apport sur la différence de couleurs entre des échantillons traités par du PEGDE (en bleu) ou de l'IDE (en vert) et un substrat non traité, b) photographie d'un substrat non modifié, c) photographie du substrat modifié par une formulation 20% IDE + 1% Zn

Les différences de couleurs mesurées pour les différents échantillons modifiés par les formulations époxyde sont très inférieures à la valeur limite fixée par la littérature (2,3) comme étant celle où la différence de couleur est visible à l'œil nu. La colorimétrie est donc très faiblement voire aucunement affectée par le traitement époxyde. Une valeur maximale de 0,92 est obtenue dans le cas de l'échantillon modifié par la formulation 20% IDE + 1% Zn (photographie en Figure 122). L'utilisation d'IDE semble avoir légèrement plus d'impact que le PEGDE sur la coloration de l'échantillon traité.

5) Sélection des formulations pouvant substituer la formulation industrielle

Cette partie propose de caractériser les propriétés défroissables et mécaniques du substrat modèle (tissu coton) modifié par la formulation industrielle utilisée actuellement par TDV Industries afin de sélectionner les formulations les plus propices à substituer celle-ci.

i. Caractérisation du substrat modifié par la formulation industrielle

Il est rappelé que la formulation industrielle actuelle est composée d'un système réticulant de 5% FIXAPRET ECL + 1,3% $MgCl_2$. Le composé industriel FIXAPRET ECL comporte du DMDHEU

qui est l'agent réticulant le plus utilisé industriellement et étudié dans la littérature [1], [8], [50]–[52]. Il est aussi connu pour libérer du formaldéhyde lors de son application et de l'utilisation du textile traité. En ajout du système réticulant, des additifs sont employés mais ils ne seront pas abordés dans cette partie.

La formulation industrielle (FIXAPRET ECL + $MgCl_2$) est appliquée au substrat modèle selon le protocole développé au laboratoire (Figure 94). Les paramètres de traitement thermique utilisés par TDV industries ont été employés dans cette étude ce qui provoque une modification du procédé : Une première étape de séchage à $135^\circ C$ pendant 3min est effectuée et est complétée par une étape de réticulation à $145^\circ C$ pendant 3min (contre un seul traitement thermique à $140^\circ C$ pendant 3min dans notre cas).

L'emport, l'apport et le rendement de greffage résultant du traitement du substrat modèle par ce type de réactif sont déterminés (Tableau 25)

| FORMULATION | EMPORT (%) | DMDHEU DEPOSE (%) | APPORT (%) | RENDEMENT DE GREFFAGE (%) |
|------------------------------------|------------|-------------------|------------|---------------------------|
| 5% FIXAPRET ECL + 1,3% $MgCl_2$ | 136,1±2,1 | 6,8±0,1 | 3,5±0,1 | 51,0±2,0 |

Tableau 25 Emport, pourcentage de DMDHEU déposé sur le substrat, apport et rendement de greffage calculé à la suite du traitement du substrat modèle par le système réticulant industriel (5% FIXAPRET ECL + 1,3% $MgCl_2$)

Un rendement de greffage égal à 51% est obtenu lors de l'application de la formulation industrielle sur le substrat modèle. Des rendements supérieurs ont été obtenus pour certaines formulations à base de PEGDE et d'IDE (74% pour la formulation 5% PEGDE + 1% Zn et 82% pour la formulation 5% IDE + 0,5% Zn notamment). Le rendement issu de l'application de la formulation industrielle paraît donc faible comparativement à certains obtenus pour l'utilisation de PEGDE et d'IDE.

Les propriétés défroissables, mécaniques (contrainte et déformation à la rupture dans les deux sens d'étude) ainsi que le changement de couleur du substrat modifié par la formulation industrielle ont été caractérisés selon les mêmes protocoles que précédemment. Les résultats sont présentés dans le Tableau 26.

| Formulation | SAR (°) (C+T) | σ (MPa) (C) | σ (MPa) (T) | ε (%) (C) | ε (%) (T) | ΔE |
|------------------------------------|---------------|--------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|------------|
| Coton non traité | 161±7 | 26,9±1,8 | 24,3±0,4 | 15,6±0,3 | 28,2±1,0 | 0 |
| 5% FIXAPRET ECL + 1,3% $MgCl_2$ | 236±11 | 19,0±3,3 | 13,7±0,4 | 10,5±1,0 | 21,5±0,5 | 0,72 |

Tableau 26 Propriétés défroissables, mécaniques et le changement de couleurs caractérisés à la suite du traitement du substrat modèle par la formulation industrielle (SAR=Somme des angles rémanents, C=chaîne, T=trame, σ =contrainte à la rupture, ε =déformation à la rupture)

Le traitement du tissu par la formulation industrielle augmente de 75° la somme des angles rémanents (amélioration de 46% des propriétés défroissables) et diminue les propriétés mécaniques, notamment la contrainte à la rupture dans le sens chaîne de 8MPa (perte de 29,3%, cf Tableau 9). Shet et Yabani ont utilisé ce même type de formulations selon un procédé similaire (deux étapes de traitement thermique : 110°C, 4min et 150°C, 3 min) [53]. Ils reportent une amélioration de 71% des propriétés défroissables et une perte de la force à la rupture de 41,6% (dans le sens chaîne) pour un apport en DMDHEU de 5,2%. La plus forte amélioration des propriétés défroissables peut être attribuée à un apport plus élevé pour l'étude de Shet. De plus, les propriétés mécaniques sont plus altérées (41,6% contre 29,3%). La différence d'apport et la concentration plus élevée en catalyseur (1,3% contre 2,5% pour l'étude de Shet) peuvent en être à l'origine.

ii. Sélection de la formulation de substitution

Dans le but de sélectionner la meilleure formulation pour l'étude de « scale-up » et à terme de substituer la formulation industrielle, les résultats obtenus à la suite de l'application de certaines formulations époxyde ont été comparés à ceux issus de l'application de la formulation industrielle.

Dans la sous-partie précédente, nous avons montré que la formulation industrielle employait 5% d'agent réactif pour un apport en matière sur le tissu égale à 3,5%. On se propose donc de comparer les résultats obtenus dans ce cas avec ceux des substrats modifiés par des formulations à base de PEGDE et d'IDE présentant des caractéristiques (pourcentage d'agent réactif et apport) similaires (Tableau 27).

| Formulation | Apport (%) | SAR (°) (C+T) | σ (MPa) (C) | σ (MPa) (T) | ε (%) (C) | ε (%) (T) | ΔE |
|--|------------|------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|------------|
| Coton non traité | 0 | 161±7 | 26,9±1,8 | 24,3±0,4 | 15,6±0,3 | 28,2±1,0 | 0 |
| 5% FIXAPRET ECL + 1,3% MgCl ₂ | 3,5±0,1 | 236±11 | 19,0±3,3 | 13,7±0,4 | 10,5±1,0 | 21,5±0,5 | 0,72 |
| 5% PEGDE + 0,75% Zn | 3,8±0,3 | 210±14 | 20,4±1,5 | 19,5±1,5 | 11,1±0,6 | 21,5±0,6 | 0,42 |
| 5% PEGDE + 1% Zn | 5,1±0,4 | 221±12 | 23,1±1,5 | 16,8±1,8 | 12,3±0,3 | 22,2±0,9 | 0,35 |
| 2,5% IDE + 1% Zn | 3,5±0,1 | 196±4 | 20,0±1,4 | 17,3±1,4 | 12,1±0,3 | 25,2±1,1 | 0,51 |
| 5% IDE + 0,75% Zn | 6,1±0,1 | 235±15 | 21,5±1,5 | 18,1±1,1 | 11,3±0,3 | 22,3±0,7 | 0,55 |

Tableau 27 Comparaison des propriétés défroissables et mécaniques et du changement de couleur entre les substrats modifiés par la formulation industrielle et certaines formulations époxyde (SAR=Somme des angles rémanents, C=chaîne, T=trame, σ =contrainte à la rupture, ε =déformation à la rupture)

Le substrat traité par la formulation industrielle présente de meilleures propriétés défroissables que les échantillons modifiés par les formulations à base d'époxyde pour des apports similaires (236° contre 209,8° pour la formulation 5% PEGDE +0,75% Zn et 196° pour la formulation 2,5% IDE + 1%

Zn). Ce même constat a déjà été effectué dans la littérature lors de l'utilisation d'autres époxydes [54], [55]. Cependant, l'évolution des propriétés mécaniques et du changement de couleur est en faveur des formulations à base de composés époxyde.

Afin de poursuivre cette étude, nous avons décidé de comparer l'action de la formulation industrielle avec d'autres formulations époxyde (5% PEGDE + 1% Zn et 5% IDE + 0,75% Zn). Celles-ci ont le même pourcentage d'agent réactif que la formulation actuelle (5%) mais présentent un rendement de greffage plus élevé ce qui conduit à un apport plus important (5,1% pour la formulation 5% PEGDE + 1 % Zn et 6,1% pour la formulation 5% IDE + 0,75% Zn). Les propriétés défroissables de l'échantillon modifié par la formulation PEGDE sont légèrement plus faibles que celles de l'échantillon modifié par la formulation actuelle (221° contre 236°). Elles sont du même ordre de grandeur pour le tissu traité par la formulation 5% IDE +0,75% Zn (234°). Les propriétés mécaniques des échantillons traités par les formulations époxyde sont supérieures à celles de l'échantillon issu du traitement actuel (cf Tableau 27). Il en est de même pour la variation de couleurs. En conclusion, les formulations 5% PEGDE + 1% Zn et 5% IDE + 0,75% Zn procurent des propriétés défroissables similaires à celles de la formulation (5% FIXAPRET + 1,3% MgCl₂) et ont l'avantage de mieux conserver les propriétés mécaniques et l'aspect du tissu. Ces deux formulations semblent donc être de bonnes candidates pour la substitution du traitement de référence.

Avant de réaliser l'étude et le « scale-up » sur le substrat industriel (65% coton/35% polyester), les formulations ont été appliquées au substrat modèle en utilisant un traitement thermique semblable à celui appliqué lors de l'utilisation de la formulation industrielle (135°C/3min puis 145°C/3min). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 28.

| Formulation | Apport (%) | SAR (°) (C+T) | σ (MPa) (C) | σ (MPa) (T) | ε (%) (C) | ε (%) (T) | ΔE |
|---|------------|---------------|--------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|------------|
| 5% PEGDE + 1% Zn (135°C/3min, 145°C/3min) | 5,7±0,1 | 204±4 | 18,3±1,5 | 16,6±1,4 | 10,6±0,7 | 23,4±1,1 | 0,85 |
| 5% IDE + 0,75% Zn (135°C/3min, 145°C/3min) | 7,4±0,5 | 235±17 | 17,1±1,3 | 17,0±2,8 | 10,1±0,5 | 23,3±1,6 | 0,84 |

Tableau 28 Propriétés défroissables et mécaniques et changement de couleur des substrats modifiés par les formulations (5% PEGDE + 1% Zn et 5% IDE +0,75% Zn) pour le traitement thermique en deux étapes (135°C/3min, 145°C/3min) (SAR=Somme des angles rémanents, C=chaîne, T=trame, σ =contrainte à la rupture, ε =déformation à la rupture)

Le passage à un procédé en deux étapes a un effet néfaste sur les propriétés mécaniques dans le sens trame des substrats modifiés par les formulations époxyde. Cette altération peut être probablement attribuée à la durée du traitement thermique. Une légère hausse du changement de couleur est aussi observée. Pour la formulation à base de PEGDE, une chute des propriétés défroissables est notée (-16°).

La somme des angles rémanents reste constante pour les échantillons traités par la formulation à base d'IDE. Il peut être aisément conclu que pour le traitement du substrat modèle (tissu 100% coton), il est donc préférable d'utiliser une seule étape de traitement thermique à 140°C pendant 3min lors de l'usage de formulations à base de composés époxyde.

À l'échelle laboratoire et sur un substrat modèle, on peut conclure que la formulation 5% IDE + 0,75% Zn semble être une solution de substitution très intéressante pour la formulation actuelle. Cependant une adaptation du procédé de traitement peut altérer légèrement les propriétés mécaniques et l'aspect du substrat.

Conclusion

Ce chapitre avait pour but de présenter les formulations à base de composés époxyde, développées dans le but de substituer le « système réticulant » utilisé jusqu'à présent industriellement. Afin de remplir cet objectif, différentes formulations, se distinguant par la nature de l'époxyde et les pourcentages en époxyde et en catalyseur utilisés, ont été appliquées sur un substrat modèle (tissu 100% coton) selon un procédé de traitement développé au laboratoire. L'objectif est de dégager des tendances sur l'influence de ces différents paramètres de formulation (pourcentage d'époxyde et de catalyseur, nature de l'époxyde) sur l'évolution de différentes propriétés (apport en matière, propriétés défroissables et mécaniques). Deux composés époxyde ont été particulièrement étudiés : le PEGDE et l'IDE. Pour chaque formulation expérimentée, un apport en matière sur le tissu est obtenu à la suite du dépôt de celle-ci suivi d'un traitement thermique et d'une étape de lavage/séchage. Cet apport, calculé par relevé de masse, est la première preuve de présence du composé sur le tissu.

L'évaluation du rendement de greffage pour toutes les formulations testées a montré que le pourcentage en catalyseur et en époxyde a une influence importante sur celui-ci. Les rendements de greffage des formulations à base d'IDE sont supérieurs à ceux des formulations à base de PEGDE. Cette différence de réactivité est attribuée à une plus forte concentration massique de fonctions oxirane pour l'IDE.

Afin de compléter cette première preuve de greffage, des caractérisations de surface (IRTF-ATR, MEB) et d'extrême surface (XPS) ont été menées. Le greffage des composés époxyde a été mis en évidence par une étude comparative de la signature chimique des substrats initiaux et ceux traités par les formulations époxyde. Le greffage de PEGDE est plus détecté, lors de ces analyses, que celui de l'IDE malgré un apport en matière plus faible. De plus, des analyses de microscopie IRTF-ATR des substrats traités révèlent une certaine hétérogénéité de la détection d'IDE greffé, au contraire de celle du PEGDE. Une localisation de greffage différente entre l'IDE et le PEGDE peut être à l'origine de ces observations : le PEGDE semble majoritairement présent en surface et extrême surface du substrat, à l'opposé, l'IDE est plus présent dans le volume du substrat (mais aussi en surface).

Le suivi des propriétés défroissables a permis de conclure que la quantité de composés époxyde greffés sur le tissu est le facteur le plus important. L'évolution des propriétés défroissables selon l'apport est similaire pour les deux époxydes. Les rendements de greffage supérieurs pour les formulations à base d'IDE ont pour conséquence, qu'à pourcentage massique égale introduit dans la formulation, l'IDE procure de meilleures propriétés défroissables que le PEGDE. Un apport seuil est constaté pour les deux types de formulation à partir duquel l'augmentation de l'apport n'améliore plus les propriétés défroissables. La présence de cet apport limite peut être interprété d'un point de vue mécanique (parallèle fait avec la mécanique des élastomères et l'influence de la densité de réticulation) ou d'un point de vue chimique (changement de réaction favorisée de l'éthérisation à l'oligomérisation).

Comme attendu, une altération des propriétés mécaniques accompagne l'amélioration des propriétés défroissables, à la suite du traitement du substrat. La contrainte à la rupture dans le sens chaîne diminue de manière continue avec l'apport et les propriétés défroissables. Indépendamment de la nature chimique de l'époxyde, la contrainte à la rupture est donc diminuée par la réticulation des chaînes de cellulose par le composé époxyde. L'application du procédé dans sa totalité (présence du catalyseur, traitement thermique et mécanique) provoque une baisse de la déformation à la rupture en comparaison au substrat non modifié. Cette détérioration est accentuée par le greffage d'IDE. Cette différence de comportement entre les formulations à base de PEGDE et d'IDE est attribuée à leurs structures chimiques. La présence de motif isosorbide, dans la structure chimique de l'IDE apporte une certaine rigidité et affecte le déplacement des chaînes de cellulose par rapport aux chaînes réticulées par du PEGDE, beaucoup plus flexible.

Enfin, une comparaison des propriétés du substrat modifié par le traitement industriel, appliqué à l'échelle laboratoire, et de celles d'échantillons modifiés par différentes formulations époxyde permet de sélectionner les formulations 5% IDE +0,75% Zn et 5% PEGDE + 1% Zn comme étant les formulations les plus prometteuses afin de substituer le traitement actuel. L'application de ces formulations sur le substrat industriel et l'étude de « scale-up » sont l'objet du prochain chapitre.

Références

- [1] W. D. Schindler and P. J. Hauser, "5 - Easy-care and durable press finishes of cellulose BT - Chemical Finishing of Textiles," in *Woodhead Publishing Series in Textiles*, Woodhead Publishing, 2004, pp. 51–73.
- [2] H. Petersen, "The chemistry of crease-resist crosslinking agent," *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, vol. 17, no. 1, pp. 7–22, Jun. 1987.
- [3] B. Voncina, D. Bezek, and A. M. le Marechal, "Eco-friendly durable press finishing of textile interlinings," *Fibres Text. East. Eur.*, vol. 10, no. 3, pp. 68–71, 2002.
- [4] D. D. Gagliardi and I. J. Gruntfest, "Creasing and Creaseproofing of Textiles," *Text. Res. J.*, vol. 20, no. 3, pp. 180–188, Mar. 1950.
- [5] F. S. Perkerson, W. A. Reeves, and V. W. Tripp, "Some Studies on the Cross-Linking of Cotton Cellulose," *Text. Res. J.*, vol. 30, no. 12, pp. 944–954, Dec. 1960.
- [6] J. L. Garden and R. Steele, "Some Theoretical Considerations of Cellulose Cross-Linking," *Text. Res. J.*, vol. 31, no. 2, pp. 160–171, Feb. 1961.
- [7] M. Vanneste, "7 - Easy care finishes for textiles A2 - Paul, Roshan BT - Functional Finishes for Textiles," in *Woodhead Publishing Series in Textiles*, Woodhead Publishing, 2015, pp. 227–256.
- [8] V. A. Dehabadi, H.-J. Buschmann, and J. S. Gutmann, "Durable press finishing of cotton fabrics: An overview," *Text. Res. J.*, vol. 83, no. 18, pp. 1974–1995, 2013.
- [9] C. M. Welch, "Formaldehyde-free durable-press finishes," *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, vol. 22, no. 1, pp. 32–41, Jun. 1992.
- [10] R. R. Benerito, B. G. Webre, and J. B. McKelvey, "A Study of Reactions between Cotton Cellulose and Difunctional Epoxides," *Text. Res. J.*, vol. 31, no. 9, pp. 757–769, 1961.
- [11] T. Vidil and F. Tournilhac, "Supramolecular Control of Propagation in Cationic Polymerization of Room Temperature Curable Epoxy Compositions," *Macromolecules*, vol. 46, no. 23, pp. 9240–9248, Dec. 2013.
- [12] T. Vidil, F. Tournilhac, and L. Leibler, "Control of cationic epoxy polymerization by supramolecular initiation," *Polym. Chem.*, vol. 4, no. 5, p. 1323, Feb. 2013.
- [13] M. Zhang and C. Wang, "Fabrication of cotton fabric with superhydrophobicity and flame retardancy," *Carbohydr. Polym.*, vol. 96, no. 2, pp. 396–402, Jul. 2013.
- [14] A. Vilčnik, I. Jerman, A. Šurca Vuk, M. Koželj, B. Orel, B. Tomšič, B. Simončič, and J. Kovač,

- “Structural Properties and Antibacterial Effects of Hydrophobic and Oleophobic Sol–Gel Coatings for Cotton Fabrics,” *Langmuir*, vol. 25, no. 10, pp. 5869–5880, May 2009.
- [15] G. Y. Bae, B. G. Min, Y. G. Jeong, S. C. Lee, J. H. Jang, and G. H. Koo, “Superhydrophobicity of cotton fabrics treated with silica nanoparticles and water-repellent agent,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 337, no. 1, pp. 170–175, Sep. 2009.
- [16] C. Q. Yang and B. A. K. Andrews, “Infrared spectroscopic studies of the nonformaldehyde durable press finishing of cotton fabrics by use of polycarboxylic acids,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 43, no. 9, pp. 1609–1616, Nov. 1991.
- [17] X. Xiaohong G and C. Q. Yang, “FTIR Spectroscopy Study of the Formation of Cyclic Anhydride Intermediates of Polycarboxylic Acids Catalyzed by Sodium Hypophosphite,” *Text. Res. J.*, vol. 70, no. 1, pp. 64–70, Jan. 2000.
- [18] C. Q. Yang, “Infrared spectroscopy studies of the cyclic anhydride as the intermediate for the ester crosslinking of cotton cellulose by polycarboxylic acids. I. Identification of the cyclic anhydride intermediate,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 31, no. 5, pp. 1187–1193, Apr. 1993.
- [19] P. J. Wakelyn, N. R. Bertoniere, A. D. French, D. P. Thibodeaux, B. A. Triplett, M.-A. Rousselle, W. R. Goynes Jr, J. V. Edwards, L. Hunter, and D. D. McAlister, “Structural Properties of Cotton,” in *Cotton Fiber Chemistry and Technology*, CRC Press, 2006.
- [20] P. Preša and P. Forte Tavčer, “Low water and energy saving process for cotton pretreatment,” *Text. Res. J.*, vol. 79, no. 1, pp. 76–88, 2009.
- [21] H.-K. Rouette and B. Schwager, *Encyclopedia of textile finishing*, vol. 20. Springer Germany, 2001.
- [22] C. Tomasino, *Chemistry & technology of fabric preparation & finishing*. 1992.
- [23] J. Buchert, J. Pere, L.-S. Johansson, and J. M. Campbell, “Analysis of the Surface Chemistry of Linen and Cotton Fabrics,” *Text. Res. J.*, vol. 71, no. 7, pp. 626–629, Jul. 2001.
- [24] T. Topalovic, V. A. Nierstrasz, L. Bautista, D. Jovic, A. Navarro, and M. M. C. G. Warmoeskerken, “XPS and contact angle study of cotton surface oxidation by catalytic bleaching,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 296, no. 1–3, pp. 76–85, Mar. 2007.
- [25] R. Mitchell, C. M. Carr, M. Parfitt, J. C. Vickerman, and C. Jones, “Surface chemical analysis of raw cotton fibres and associated materials,” *Cellulose*, vol. 12, no. 6, pp. 629–639, Dec. 2005.
- [26] L.-S. Johansson and J. M. Campbell, “Reproducible XPS on biopolymers: cellulose studies,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, no. 8, pp. 1018–1022, Aug. 2004.

- [27] H. Zhao, J. H. Kwak, Z. Conrad Zhang, H. M. Brown, B. W. Arey, and J. E. Holladay, "Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis," *Carbohydr. Polym.*, vol. 68, no. 2, pp. 235–241, Mar. 2007.
- [28] N. A. Ibrahim, R. Refaie, and A. F. Ahmed, "Novel Approach for Attaining Cotton Fabric with Multi-Functional Properties," *J. Ind. Text.*, vol. 40, no. 1, pp. 65–83, Jul. 2010.
- [29] Y. Lam, C. Kan, and C. Yuen, "Wrinkle-resistant finishing of cotton fabric with BTCA - the effect of co-catalyst," *Text. Res. J.*, vol. 81, no. 5, pp. 482–493, Mar. 2011.
- [30] J. G. Frick and R. J. Harper, "Investigations Toward Formaldehyde-Free Finishes'," *Text. Res. J.*, vol. 52, no. 2, pp. 141–148, Feb. 1982.
- [31] C. M. Welch, "Tetracarboxylic Acids as Formaldehyde-Free Durable Press Finishing Agents: Part I: Catalyst, Additive, and Durability Studies1," *Text. Res. J.*, vol. 58, no. 8, pp. 480–486, Aug. 1988.
- [32] W. Yao, B. Wang, T. Ye, and Y. Yang, "Durable Press Finishing of Cotton Fabrics with Citric Acid: Enhancement of Whiteness and Wrinkle Recovery by Polyol Extenders," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 46, pp. 16118–16127, Nov. 2013.
- [33] J. B. McKelvey, B. G. Webre, and E. Klein, "Reaction of Epoxides with Cotton Cellulose in the Presence of Sodium Hydroxide," *Text. Res. J.*, vol. 29, no. 11, pp. 918–925, Nov. 1959.
- [34] R. M. Reinhardt, R. M. H. Kullman, H. B. Moore, and J. D. Reid, "The Use of Coreactant Curing Agents with a Diepoxide to Impart Wrinkle Resistance to Cotton Fabrics," *Text. Res. J.*, vol. 31, no. 11, pp. 941–950, Nov. 1961.
- [35] C. W. Schroeder and F. E. Condo, "Epoxy Resins in the Crease Proofing of Cotton," *Text. Res. J.*, vol. 27, no. 2, pp. 135–145, Feb. 1957.
- [36] E. W. Jones and J. A. Rayburn, "Crosslinking of cotton cellulose with diglycidyl ether," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 5, no. 18, pp. 714–720, Nov. 1961.
- [37] E. W. Jones and J. A. Rayburn, "Crosslinking of cotton cellulose with diglycidyl ether," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 5, no. 18, pp. 714–720, Nov. 1961.
- [38] A. de Almeida, "Propriétés mécaniques et dégradation des élastomères EPDM chargés ATH," INSA de Lyon, 2014.
- [39] F. Zhao, W. Bi, and S. Zhao, "Influence of Crosslink Density on Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates," *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 50, no. 7, pp. 1460–1469, Jul. 2011.
- [40] P. Kubisa, "Hyperbranched polyethers by ring-opening polymerization: Contribution of activated monomer mechanism," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 41, no. 4, pp. 457–

468, Feb. 2003.

- [41] V. A. Dehabadi, H.-J. Buschmann, and J. S. Gutmann, "Durable press finishing of cotton fabrics with polyamino carboxylic acids," *Carbohydr. Polym.*, vol. 89, no. 2, pp. 558–563, Jun. 2012.
- [42] T. Harifi and M. Montazer, "Past, present and future prospects of cotton cross-linking: New insight into nano particles," *Carbohydr. Polym.*, vol. 88, no. 4, pp. 1125–1140, May 2012.
- [43] J. B. McKelvey, R. R. Benerito, and R. J. Berni, "Cellulose-d,1-butadiene diepoxide reactions catalyzed by Lewis acids," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 191–205, Jan. 1965.
- [44] I.-S. Kang, C. Q. Yang, W. Weishu Wei, and G. C. Lickfield, "Mechanical Strength of Durable Press Finished Cotton Fabrics," *Text. Res. J.*, vol. 68, no. 11, pp. 865–870, Nov. 1998.
- [45] L. Segal and J. D. Timpa, "Strength Losses and Structural Changes in Cotton Fabric Crosslinked with Dimethylolethyleneurea 1," *Text. Res. J.*, vol. 43, no. 4, pp. 185–194, Apr. 1973.
- [46] C. Q. Yang, W. Weishu Wei, and G. C. Lickfield, "Mechanical Strength of Durable Press Finished Cotton Fabric," *Text. Res. J.*, vol. 70, no. 10, pp. 910–915, Oct. 2000.
- [47] R. I. S. and V. A. A. and G. E. Z. and L. S. Shchelokhova, "The Applications of Lewis Acids in Carbohydrate Chemistry," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 46, no. 8, p. 722, 1977.
- [48] G. Sharma, "Color fundamentals for digital imaging," in *Digital Color Imaging Handbook*, CRC Press, 2002.
- [49] M. Mahy, L. Van Eycken, and A. Oosterlinck, "Evaluation of Uniform Color Spaces Developed after the Adoption of CIELAB and CIELUV," *Color Res. Appl.*, vol. 19, no. 2, pp. 105–121, Apr. 1994.
- [50] P. N. Abhyankar, K. R. Beck, C. M. Ladisch, and J. G. Frick, "Effect of Different Catalysts on the DMDHEU-Cotton Cellulose Reaction," *Text. Res. J.*, vol. 56, no. 9, pp. 551–555, Sep. 1986.
- [51] W. Wu and C. Q. Yang, "Comparison of DMDHEU and Melamine-Formaldehyde as the Binding Agents for a Hydroxy-Functional Organophosphorus Flame Retarding Agent on Cotton," *J. Fire Sci.*, vol. 22, no. 2, pp. 125–142, Mar. 2004.
- [52] A. K. Roy Choudhury, "9 - Easy-care finishing BT - Principles of Textile Finishing," in *Woodhead Publishing Series in Textiles*, Woodhead Publishing, 2017, pp. 245–284.
- [53] R. T. Shet and A. M. Yabani, "Crease-Recovery and Tensile-Strength Properties of Unmodified and Modified Cotton Cellulose Treated with Crosslinking Agents," *Text. Res. J.*, vol. 51, no. 11, pp. 740–744, Nov. 1981.
- [54] K. Yamamoto, "Crease-Resistance Treatments of Cotton Fabrics with Non-Formaldehyde Crosslinking Agents," *Text. Res. J.*, vol. 52, no. 6, pp. 357–362, Jun. 1982.

- [55] J. Galligan, A. M. Sookne, J. T. Adams, H. Guest, and G. H. Lourigan, “New Developments in Epoxide Wash-Wear Finishes for Cotton,” *Text. Res. J.*, vol. 30, no. 3, pp. 208–222, Mar. 1960.

Chapitre IV : Application de formulations époxydes sur tissu industriel

Table des matières

| | |
|--|------------|
| CHAPITRE IV : APPLICATION DE FORMULATIONS EPOXYDES SUR TISSU INDUSTRIEL..... | 245 |
| INTRODUCTION | 249 |
| I. APPLICATION A L'ECHELLE LABORATOIRE | 250 |
| II. ESSAIS DE SCALE-UP..... | 253 |
| 1) <i>Description des additifs utilisés par TDV Industries.....</i> | <i>253</i> |
| 2) <i>Essai de scale-up sur volume moyen (250mL) (IFTH)</i> | <i>254</i> |
| i. Influence de l'ajout d'additifs sur les propriétés mécaniques et défroissables | 254 |
| ii. Comportement des propriétés défroissables et mécaniques des tissus face aux lavages..... | 256 |
| 3) <i>Essai pilote sur grand volume (1L) (TDV Industries)</i> | <i>258</i> |
| CONCLUSION | 261 |
| RÉFÉRENCES | 262 |

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'application de formulations aqueuses époxyde sur le tissu industriel utilisé par TDV Industries : 65% Coton / 35% Poly(ester), afin, notamment, de vérifier si les traitements développés précédemment sont également intéressants et adaptés à une utilisation sur ce type de tissus.

Le chapitre précédent a montré que l'application, à l'échelle laboratoire sur tissu 100% coton, des formulations 5% PEGDE + 1% Zn et 5% IDE + 0,75% Zn permet d'atteindre des propriétés défroissables similaires à celles procurées par la formulation industrielle 5% FIXAPRET PEP + 1,3% MgCl₂.

Ce chapitre s'articule autour de deux aspects :

- La comparaison des propriétés mécaniques et défroissables des tissus industriels modifiés à l'échelle laboratoire par les formulations époxydes et par la formulation industrielle
- Les étapes de « scale-up » : Application de formulations époxydes à échelle pré-industrielle. Cet axe est divisé en plusieurs étapes : la première est effectuée au sein de l'IFTH sur des volumes moyens (250 mL) ; la deuxième, au sein de TDV Industries, sur des plus gros volumes (1L).

Le « scale-up » permet d'étudier certains facteurs impossibles à évaluer à l'échelle laboratoire. Ainsi, l'influence des additifs, utilisés par TDV Industries, sur les propriétés défroissables et mécaniques est, tout d'abord, analysée. Nous analysons ensuite la durabilité des propriétés face aux lavages ménagers. Enfin, des mesures de pH de l'extrait aqueux des tissus sont effectuées lors la dernière étape de « scale-up ». La mesure du pH de l'extrait aqueux est primordiale car elle figure dans le cahier des charges de l'obtention du label OEKOTEX. Le pH doit être compris entre 4,5 et 7 pour que le label soit attribué.

I. Application à l'échelle laboratoire

Dans cette partie, les formulations époxydes : 5% IDE + 0,75% Zn et 5% PEGDE + 1% Zn et la formulation 5% FIXAPRET ECL + 1,3% MgCl₂ sont appliquées sur le tissu industriel employé par TDV Industries (65% Coton / 35% Polyester). On rappelle que le FIXAPRET ECL est composé essentiellement de DMDHEU, représentant l'agent réactif le plus utilisé industriellement dans les traitements « easy-care ». Ce composé libère du formaldéhyde. Le changement de nature du substrat, et notamment la présence de polyester, change la chimie de surface du substrat et, notamment, réduit le nombre de fonctions hydroxyle accessibles. Le protocole présenté dans le chapitre précédent est employé dans ce paragraphe. Cependant, comme pour les résultats présentés dans la partie Chapitre 3 : III. 5), le traitement thermique se fait en deux étapes : 135°C pendant 3min, puis 145°C pendant 3min.

Le Tableau 29 présente les emports, les apports après les étapes de lavage/séchage et les rendements de greffage à la suite de l'application de ces trois formulations sur le tissu industriel.

| Formulation | Emport (%) | Apport (%) | Rendement de greffage (%) |
|---|------------|------------|---------------------------|
| 5% FIXAPRET ECL + 1,3% MgCl ₂ | 71,8±1,3 | 1,9±0,1 | 52,3±2,0 |
| 5% IDE + 0,75% Zn | 70,0±2,0 | 3,8±0,2 | 104,7±2,2 |
| 5% PEGDE + 1% Zn | 66,8±2,0 | 3,0±0,1 | 87,3±3,0 |

Tableau 29 Emport, apport et rendement de greffage issus de l'application des différentes formulations sur le tissu industriel

L'emport moyen sur le tissu industriel est beaucoup plus faible en comparaison de l'application sur le tissu coton (cf Chapitre III, III. 5)). Un emport moyen de 69,7% est ici constaté, il était d'environ 137% pour l'application sur le substrat modèle. Cette différence peut être causée par différents facteurs :

- Par le changement de nature du tissu (100% coton contre 65% coton/35% polyester), l'absorption de formulation par le tissu est différente due à un changement d'hydrophilie. Elle est plus élevée dans le premier cas
- Le tissu industriel est beaucoup plus épais et dense (différences observées mais non caractérisées). De ce fait, la pression lors de l'étape d'exprimage (passage du tissu entre les rouleaux de la machine à pâte) est beaucoup plus élevée dans le cas du tissu industriel. Ainsi, la quantité de formulation déposée est beaucoup plus faible dans ce cas.
- La porosité du substrat peut aussi être modifiée (non caractérisée)

Le rendement de greffage est beaucoup plus élevé lors de l'application des formulations à base de composés époxyde que pour la formulation industrielle (5% FIXAPRET ECL + 1,3% MgCl₂). Ainsi, la différence de réactivité entre les formulations époxyde et la formulation industrielle, observée dans le chapitre précédent, est confirmée pour le dépôt sur le tissu industriel.

Les différents rendements de greffage obtenus à la suite de l'application sur le tissu industriel sont très proches de ceux obtenus lors de l'application de ces mêmes formulations sur le substrat modèle 100% coton (cf Chapitre III). Nous pouvons penser à une baisse de la réactivité du tissu industriel par rapport au coton car celui-ci est un mélange de coton et polyester. Le nombre de fonctions hydroxyle pouvant réagir avec le composé réticulant est plus faible comparativement au cas du tissu 100% coton. Ces rendements comparables peuvent être dus à un emport beaucoup plus faible dans le cas du tissu coton/polyester qui compense la diminution de fonctions hydroxyle accessibles sur le substrat.

Le Tableau 30 regroupe la somme des angles rémanents et les propriétés mécaniques (contrainte et déformation à la rupture dans les deux sens d'études) pour le substrat initial et ceux modifiés par les différentes formulations. Le substrat initial est noté « TDV non traité » dans ce tableau et pour la suite de ce chapitre. Ces caractéristiques sont comparées à celles obtenues lors de l'utilisation du substrat modèle.

| Formulation | Apport (%) | SAR (°) (C+T) | σ (MPa) | | ε (%) | |
|--|------------|---------------|----------------|----------|-------------------|----------|
| | | | (C) | (T) | (C) | (T) |
| (1) Coton non traite | 0 | 161±7 | 26,9±1,8 | 24,3±0,4 | 15,6±0,3 | 28,2±1,0 |
| (2) 5% FIXAPRET + 1,3% MgCl ₂ (coton) | 3,5±0,1 | 236±11 | 19,0±3,3 | 13,7±0,4 | 10,5±1,0 | 21,5±0,5 |
| (3) 5% PEGDE + 1% Zn (coton) | 5,7±0,1 | 204±4 | 18,3±1,5 | 16,6±1,4 | 10,6±0,7 | 23,4±1,1 |
| (4) 5% IDE + 0,75% Zn (coton) | 7,4±0,5 | 235±17 | 17,1±1,3 | 17,0±2,8 | 10,1±0,5 | 23,3±1,6 |
| (5) TDV non traite | 0 | 188±10 | 56,4±7,4 | 33,3±0,6 | 13,9±1,3 | 31,7±0,5 |
| (6) 5% FIXAPRET + 1,3% MgCl ₂ (TDV) | 1,9±0,1 | 210±11 | 44,0±3,9 | 23,9±2,2 | 13,4±1,2 | 25,1±0,2 |
| (7) 5% PEGDE + 1% Zn (TDV) | 3,0±0,1 | 201±8 | 43,4±2,3 | 25,6±0,7 | 14,5±0,4 | 28,3±0,7 |
| (8) 5% IDE + 0,75% Zn (TDV) | 3,8±0,2 | 204±8 | 46,6±2,5 | 24,5±0,4 | 13,5±0,7 | 25,7±0,5 |

Tableau 30 Comparaison des propriétés défroissables et mécaniques du substrat modèle (1) et des tissus modifiés coton modifié par la formulation industrielle (2) et les formulations époxydes (3),(4) avec celles du tissu industriel coton/polyester initial (5) et des tissus industriels modifiés par la formulation industrielle (6) et les formulations époxydes (7),(8) (SAR=Somme des angles rémanents, C=chaîne, T=trame, σ =contrainte à la rupture, ε =déformation à la rupture)

Comme pour l'application sur substrat modèle (100% coton), le traitement du tissu industriel, par les trois formulations, se traduit par une amélioration des propriétés défroissables et une diminution des propriétés mécaniques. Cependant, l'amélioration des propriétés défroissables est plus faible que celle constatée pour le tissu coton. Ici, l'amélioration maximale est de 23° pour la formulation industrielle (6) contre 75° pour l'application de la même formulation sur le substrat modèle (2). Ce constat est aussi valable pour les formulations époxydes. Cette différence peut être attribuée à un apport plus faible lors de l'application des formulations sur le substrat industriel (2,9% en moyenne, essais 2, 3, 4) que pour l'application sur le substrat modèle (5,5% en moyenne, essais 6, 7, 8).

Le traitement à base de FIXAPRET contribue à une amélioration de la somme des angles rémanents légèrement supérieure à celle obtenue pour les formulations époxyde (210° contre 201 et 204°), pour un apport plus faible (1,9% contre 3 et 3,8%). Cette différence a déjà été constatée dans la littérature (pour d'autres composés époxyde et lors de l'application sur tissu coton) sans être interprétée [1], [2]. Le produit FIXAPRET ECL est principalement constitué de DMDHEU présentant une concentration massique en fonctions réactives égale à $2,2 \times 10^{-2}$ mol/g. La concentration massique en fonctions « réticulantes » est beaucoup plus élevée dans le cas du FIXAPRET ECL que pour les composés époxydes ($4,2 \times 10^{-3}$ mol/g pour le PEGDE et 7×10^{-3} mol/g pour l'IDE), ce qui peut expliquer cette différence.

D'après le Tableau 30, les propriétés mécaniques du substrat industriel sont moins détériorées lors de l'application des formulations époxydes que pour la formulation à base de FIXAPRET ECL, comme pour l'étude sur le substrat modèle. Toutefois, les différences observées entre les propriétés mécaniques des tissus traités par les formulations époxyde et celui traité par la formulation industrielle sont très faibles en comparaison de l'altération de ces mêmes propriétés par rapport à celles du substrat initial. Les différentes propriétés mécaniques sont moins altérées lors de l'utilisation du substrat industriel (coton/polyester) que pour l'utilisation du substrat modèle (100% coton). Par exemple, la contrainte à la rupture est diminuée de 32% en moyenne lors de l'application des formulations sur le substrat modèle alors que cette perte est de 21% en moyenne lors de l'application sur le tissu industriel. Cette différence peut être attribuée à la présence de polyester (35%), moins sensible à l'hydrolyse, dans le tissu industriel.

La formulation à base d'IDE présente un rendement de greffage et une somme des angles rémanents supérieurs à celle à base de PEGDE. C'est pourquoi, pour les essais de scale-up, nous avons décidé de comparer seulement l'application de la formulation FIXAPRET ECL à celle à base d'IDE.

II. Essais de scale-up

Les essais de scale-up sont très intéressants à mener car ils permettent d'étudier l'intérêt et l'adaptabilité de l'utilisation des formulations, développées à l'échelle laboratoire, à une échelle préindustrielle. Du fait de ce changement d'échelle, une plus grande quantité de tissu est ainsi traitée, permettant la caractérisation de propriétés, impossibles à déterminer à l'échelle laboratoire, comme la stabilité des propriétés d'usage face aux lavages ménagers.

De plus, nous profitons de ces essais de scale-up pour évaluer l'influence de l'ajout des additifs, utilisés par TDV Industries, sur les propriétés défroissables et mécaniques du tissu industriel. Ces additifs sont présentés dans le premier paragraphe de cette partie.

Ces essais de scale-up ont été effectués en deux étapes :

- Au sein de l'IFTH sur des formulations de 250mL
- Au sein des locaux de TDV Industries sur des formulations de 1L.

Indépendamment de notre volonté, l'appareil utilisé (et donc le poids appliqué) lors de la caractérisation des propriétés défroissables a été changé. Des différences sont observées par rapport aux précédentes mesures lors d'un contrôle sur les tissus de référence non traités (Tableau 31). Seuls les résultats présentés dans cette partie sont donc comparables entre eux.

| Mode de caractérisation des propriétés défroissables | Somme des angles rémanents (°) (C+T) |
|---|---|
| Caractérisation « échelle laboratoire » (TDV non traité) | 188±10 |
| Caractérisation « scale-up » (TDV non traité) | 151±13 |

Tableau 31 Comparaison des sommes des angles rémanents du tissu industriel obtenues par les deux outils de caractérisation.

1) Description des additifs utilisés par TDV Industries

Industriellement, de nombreux additifs, comme des adoucissants ou des molécules fonctionnalisées entre autres, sont utilisés afin d'apporter certaines propriétés (cf Chapitre I). Il est reporté dans la littérature que, parfois, l'utilisation de ces additifs en association avec un système réticulant permet l'amélioration des propriétés défroissables et mécaniques du tissu traité [3]. La formulation employée par l'entreprise TDV Industries comporte quatre additifs en supplément du système réactif (FIXAPRET ECL + MgCl₂). Ces additifs sont présentés dans le Tableau 32.

| Nom industriel | Nature chimique | % _{mass} | Rôles |
|--------------------------------|--|-------------------|-----------------------------------|
| SILIGEN SIE | Polysiloxane modifié | 2 | Adoucissant |
| SILIGEN SIR | Micro-émulsion basée sur un polysiloxane modifié | 2 | Adoucissant |
| PERAPRET PEP | Dispersion de Polyéthylène | 2 | Résistance à la déchirure |
| KIERALON JET B CONC | Tensio-Actif | 0,1 | Amélioration du taux d'enlèvement |

Tableau 32 Liste des additifs utilisés par TDV Industries lors du traitement textile en supplément du système réticulant « FIXAPRET PEP + MgCl₂ »

Deux de ces additifs sont des adoucissants à base de polysiloxane. Le mode d'action de ce type d'additifs est présenté dans le premier chapitre de ce manuscrit (Chapitre I III. 2)). Le PERAPRET PEP est une dispersion aqueuse de polyéthylène. Reinhardt et al. ont reporté, dans la littérature, une amélioration des propriétés défroissables (augmentation de 30° de la somme d'angle rémanent) et de la force à la rupture (de 646g à 845g) lors de l'ajout de polyéthylène (quantité non précisée) dans une formulation 16% diépoxyde + 0,8% Zn(BF₄)₂ [1]. Le tensio-actif est utilisé afin d'améliorer le taux d'enlèvement, c'est-à-dire augmenter l'apport en matière sur le tissu lors du traitement.

2) Essai de scale-up sur volume moyen (250mL) (IFTH)

Ces premiers essais de scale-up permettent de renseigner sur l'intérêt de la formulation époxyde sélectionnée afin de substituer la formulation industrielle à une échelle pré-industrielle. Ils permettent aussi d'étudier l'influence de l'ajout des additifs employés par TDV sur les propriétés défroissables et mécaniques du substrat traité ainsi que le comportement de ces propriétés face aux lavages ménagers.

i. Influence de l'ajout d'additifs sur les propriétés mécaniques et défroissables

Les propriétés défroissables et mécaniques des tissus modifiés par les formulations réticulantes seules sont comparées à celles des tissus modifiés par les formulations complètes (système réticulant + additifs). Pour ces essais, le tissu industriel est imprégné dans les formulations préalablement préparées. L'étape d'exprimage est assurée par un foulard. La pression entre les rouleaux du foulard est fixée à 1,5 bar, la vitesse de passage est de 1m/min. Par ces paramètres, l'emport sur le tissu industriel est de 65%. Le tissu est ensuite traité en deux étapes : 135°C / 3min puis 145°C / 3min. Pour cette étude comparative, les propriétés sont caractérisées après le traitement thermique avant toute étape de rinçage ou de séchage.

Le Tableau 33 permet de comparer les différentes propriétés du substrat initial et de ceux modifiés par les formulations à base d'IDE et de FIXAPRET ECL en présence ou non d'additifs. Pour ces essais, l'apport n'a pas pu être caractérisé.

| Formulation | SAR (°) | σ (MPa) | σ (MPa) | ε (%) | ε (%) |
|--|---------|----------------|----------------|-------------------|-------------------|
| | (C+T) | (C) | (T) | (C) | (T) |
| TDV non traite | 151±13 | 56,4±7,4 | 33,3±0,6 | 13,9±1,3 | 31,7±0,5 |
| 5% FIXAPRET + 1,3% MgCl ₂ | 176±13 | 41,9±1,1 | 27,4±1,2 | 13,1±0,5 | 26,3±0,7 |
| 5% IDE + 0,75% Zn | 182±14 | 43,6±3,8 | 27,3±2,5 | 12,4±0,5 | 26,3±0,8 |
| 5% FIXAPRET + 1,3% MgCl ₂ + Additifs | 246±12 | 36,5±0,4 | 22,3±0,7 | 12,3±0,3 | 26,7±0,8 |
| 5% IDE + 0,75% Zn + Additifs | 243±14 | 33,3±3,1 | 23,1±0,3 | 12,6±0,7 | 29,3±0,6 |

Tableau 33 Comparaison des sommes d'angles rémanents, des contraintes et déformations à la rupture (dans le sens chaîne et trame) des tissus industriels modifiés par les formulations en présence ou non d'additifs. (SAR=Somme des angles rémanents, C=chaîne, T=trame, σ =contrainte à la rupture, ε =déformation à la rupture)

Comme pour l'application à l'échelle laboratoire, on constate une amélioration des propriétés défroissables et une diminution de la contrainte et de la déformation à la rupture des tissus traités par les formulations 5% FIXAPRET ECL + 1,3% MgCl₂ et 5% IDE + 0,75% Zn lors de cette étape de « scale-up ». L'augmentation de la somme des angles rémanents est faible (respectivement 25° et 31°) lors de l'application de ces formulations.

Les différentes propriétés caractérisées du tissu modifié par la formulation époxyde sans additif sont très proches de celles du tissu modifié par la formulation industrielle. À cette échelle, le système réticulant époxyde semble donc adapté pour remplacer le système réticulant utilisé industriellement.

L'ajout d'additifs dans les formulations s'accompagne d'une forte augmentation de la somme des angles rémanents. Elle augmente de 70° pour les formulations à base de FIXAPRET et de 61° pour les formulations époxyde. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de ce constat :

- La présence de poly(éthylène) qui améliore les propriétés défroissables
- La présence du tensio-actif qui peut augmenter la quantité de système réticulant déposée sur le tissu

Les propriétés défroissables des deux formulations en présence d'additifs sont, une nouvelle fois, semblables (243° pour la formulation époxyde et 250° pour l'industrielle). À cette échelle du « scale-up » et à la suite de l'ajout des additifs dans la formulation, la solution époxyde est adaptée pour substituer la formulation industrielle au regard des propriétés défroissables.

L'ajout des additifs entraîne une forte baisse de la contrainte à la rupture des tissus traités dans les deux sens d'études (chaîne et trame). Notamment, dans le sens chaîne, nous remarquons une

diminution de 5,4 MPa pour les formulations FIXAPRET ECL et de 10,3MPa pour les formulations à base d'IDE. Ce constat n'est pas en accord avec les observations de Reinhardt et al. [1]. La présence d'adoucissant dans la formulation peut en être la cause. Néanmoins, la déformation à la rupture est très peu impactée par l'ajout d'additifs dans les deux types de formulations.

Les propriétés mécaniques du tissu traité par la formulation époxyde avec additifs et celles du tissu modifié par la formulation industrielle complète sont très proches. La formulation époxyde répond donc au cahier des charges sur cet aspect.

ii. Comportement des propriétés défroissables et mécaniques des tissus face aux lavages

La durabilité des propriétés défroissables face aux lavages est un point important du cahier des charges du projet NOFORMOL. Les propriétés doivent être au moins aussi résistantes que pour le traitement industriel.

Pour effectuer cette étude, des lavages ont été effectués dans les machines à laver disponible de l'IFTH et selon un protocole normé. Un cycle de 1h30 à 60°C a été utilisé en présence de lessive ECE (7,5g). Afin de simuler un lavage ménager, 2kg de charges (1kg de tissu coton et 1kg de tissu polyester) ont été utilisés.

Avant les étapes de lavages, un rinçage des tissus a été mené afin d'éliminer les composés physisorbés. Le tissu a été imprégné dans de l'eau, exprimé à l'aide du foulard (selon les mêmes paramètres que précédemment), puis séché par un traitement thermique (100°C/3min). Les propriétés ont été mesurées après l'étape de rinçage, puis après 1 lavage et 5 lavages.

La Figure 123 représente l'évolution des propriétés défroissables des tissus industriels modifiés par les quatre formulations expérimentées en fonction des étapes de rinçage/séchage. Pour les figures faisant état du comportement des propriétés après lavage, la nomenclature suivante est utilisée :

- SR : Sans rinçage ni étape de lavage en machine
- AR : Après rinçage (sans lavage en machine)
- 1L : échantillons ayant subi l'étape de rinçage et un lavage en machine
- 5L : échantillons ayant subi l'étape de rinçage et 5 lavages en machine

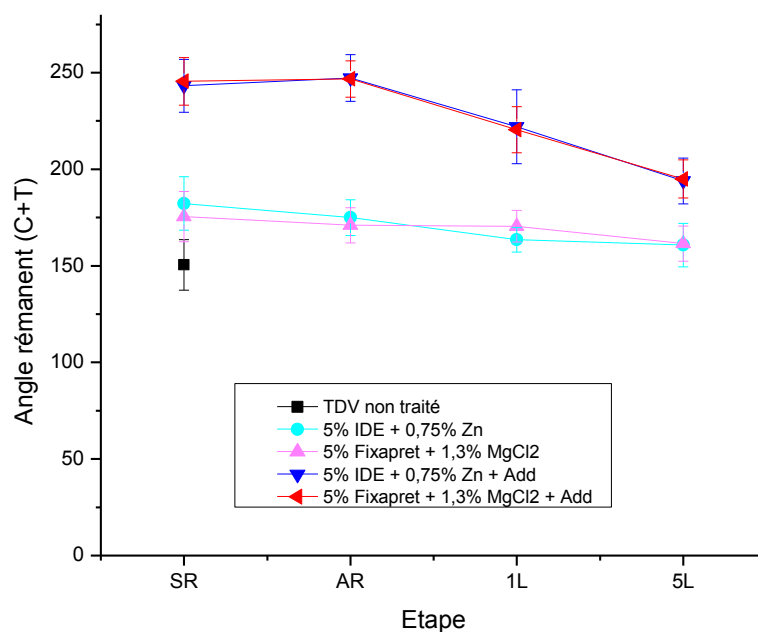


Figure 123 Évolution de la somme des angles rémanents (chaîne + trame) en fonction des étapes de rinçage/lavage appliquées à des tissus modifiés par les différentes formulations expérimentées

Les propriétés défroissables des tissus modifiés par les formulations sans additifs sont faiblement diminuées lors de l'étape de rinçage. Pour ces tissus, les propriétés défroissables sont également affectées par les étapes de lavage. Après l'étape de rinçage et les 5 lavages ménagers, la somme des angles rémanents est de 160° pour la formulation 5% IDE + 1% Zn et de 161° pour celle à 5% FIXAPRET ECL + 1,3% MgCl₂. La somme des angles du tissu non traité étant de 150°, on peut conclure qu'après 5 lavages, les formulations sans additifs ne sont pas assez efficaces.

Concernant les formulations contenant les additifs, l'étape de rinçage n'influe pas les propriétés défroissables des tissus traités. Les produits physisorbés, éliminés lors du rinçage, ne semblent donc jouer aucun rôle sur l'amélioration des propriétés défroissables.

Après un lavage en machine, une diminution de la somme des angles rémanents de 20° est observée pour la formulation à base d'IDE et de 25° pour la formulation industrielle. Les propriétés défroissables sont, à nouveau, altérées après 5 lavages (perte de 28° pour la formulation à base d'IDE et 25° pour la formulation à base de FIXAPRET). Après l'étape de rinçage et 5 lavages, la somme des angles rémanents du tissu traité par la formulation époxyde est de 194°, et est similaire à celle du tissu modifié par la formulation industrielle et ayant subi les mêmes étapes de lavage (195°). Ainsi, après 5 lavages, les propriétés défroissables du tissu modifié par la formulation 5% IDE + 0,75% Zn en présence d'additifs sont environ 30% supérieures à celles que présente le tissu initial.

Avec ou sans additifs, les propriétés défroissables des tissus modifiés par la formulation industrielle et des tissus modifiés par la formulation 5% IDE + 0,75% Zn présentent la même durabilité vis-à-vis des étapes de rinçage/séchage. On peut regretter que la stabilité des propriétés défroissables des tissus modifiés par les formulations époxyde ne soient pas meilleures que celles de l'échantillon

industriel contrairement aux informations obtenues dans la littérature [4], [5]. En effet, Galligan et *al.* ont notamment montré que les propriétés défroissables obtenues par l'application de composés époxyde étaient plus stables face aux lavages que celles obtenues lors de l'utilisation de dérivés formaldéhyde. Cette différence peut être attribuée à la température élevée des lavages (60°C). Toutefois, la formulation époxyde répond complètement aux attentes du cahier des charges, pour cette échelle du « scale-up ».

L'évolution des propriétés mécaniques pour les 4 formulations en fonction des étapes de rinçages et lavages est présentée en Annexe 12. Pour toutes les formulations :

- La déformation à la rupture dans le sens trame est constante lors des étapes de lavages.
- La contrainte à la rupture dans le sens chaîne varie de façon aléatoire
- La déformation (dans le sens chaîne) et la contrainte (dans le sens trame) à la rupture sont améliorées (faiblement) lors des étapes de rinçage/lavage.

Cette dernière conclusion prouve que les propriétés mécaniques sont en partie altérées par la réticulation chimique des chaînes de cellulose. Cependant, la détérioration des propriétés mécaniques semble principalement induite par le procédé lui-même et par l'action du catalyseur. Dans ce cas, la dégradation des chaînes de cellulose (hydrolyse ou oxydation) est irréversible, c'est pourquoi on ne constate pas d'amélioration des propriétés mécaniques, lors des étapes de lavages.

3) Essai pilote sur grand volume (1L) (TDV Industries)

Un contrôle a tout d'abord été mené concernant l'adaptation de l'application d'un traitement à base de composés époxyde de l'échelle moyenne (essai réalisé au sein de l'IFTH, $V_{\text{formulation}}=250\text{mL}$) à une plus grande échelle (réalisé au sein de TDV Industries, $V=1\text{L}$). Pour cette étude, le tissu est traité selon le même protocole que précédemment (cf II. 2)). L'étape de rinçage n'est pas permise à grande échelle et seules les propriétés après traitement thermique et après 1 et 5 lavages sont comparées. Les lavages ont été effectués au sein de l'IFTH selon le même protocole que précédemment (cf I. 2) ii.). Les résultats issus de cette comparaison sont présentés en Annexe 13. Cette étape de contrôle permet de valider l'emploi de la formulation (5% IDE + 0,75% Zn + Additifs) à grande échelle.

Pour confirmer l'utilisation de cette formulation comme solution de substitution, un essai pilote a été réalisé. Pour celui-ci, la formulation époxyde (5% IDE + 0,75% Zn + additif) a été appliquée au tissu, selon le même protocole qu'utilisé par TDV Industries (Fouardage + Séchage à 135°C + Réticulation à 145°C + Sanforisage). Le sanforisage consiste en un traitement mécanique permettant l'amélioration de la stabilité dimensionnelle du tissu. Nous avons comparé les propriétés défroissables du tissu issu de cet essai à celles du produit de référence, commercialisé par TDV Industries. La caractérisation de l'échantillon de référence a été réalisée par l'IFTH. Il n'a pas été possible de caractériser les propriétés mécaniques de cet échantillon.

Pour cet essai, 1L de formulation a été préparé. Après être imprégné par la formulation, le tissu a été exprimé dans un foulard. La pression entre les rouleaux est identique à celle utilisée par l'entreprise lors de l'application de ces traitements ($P=0.25$ bar et $v=1$ m/min). Le tissu est ensuite traité selon les conditions explicitées précédemment. Pour cet essai, il n'est pas possible de rincer le tissu traité. Cependant, comme pour les essais réalisés au sein de l'IFTH, des lavages (1 et 5 lavages) ont été effectués selon les mêmes paramètres que précédemment (cycle de 1h30 à 60°C, 7,5g de lessive, 1kg de charge coton + 1kg de charge polyester)

La Figure 124 montre les sommes des angles rémanents du tissu référence, commercialisé par TDV Industries, et celles du tissu traité par la formulation époxyde (5% IDE + 0,75% Zn + additifs), après 1 et 5 lavages.

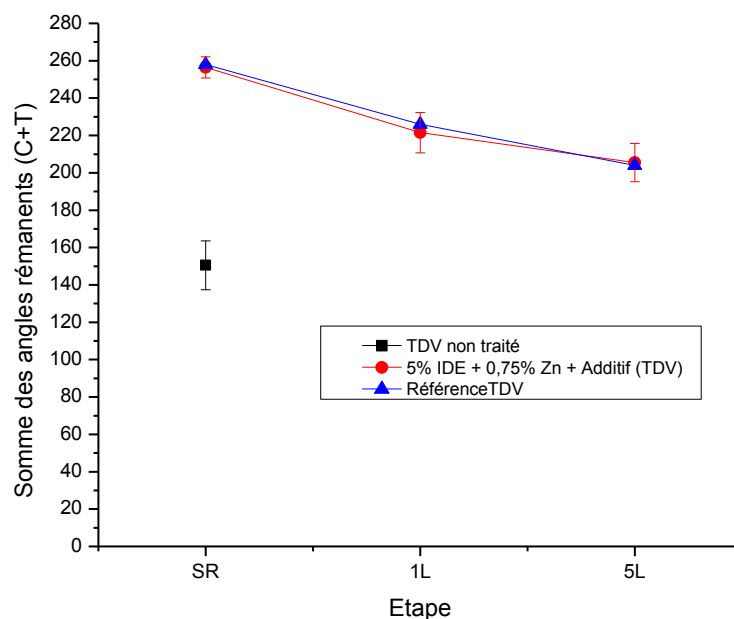


Figure 124 Comparaison des propriétés défroissables d'un tissu traité par la formulation époxyde et du tissu référence de TDV en fonction du nombre de lavages (0, 1 et 5 lavages)

Une somme des angles rémanents de 256°, soit une amélioration de 106°, est obtenue à la suite du traitement du tissu industriel par la formulation époxyde, selon le procédé utilisé par TDV Industries. Cette valeur est similaire à celle du tissu de référence de TDV à substituer (258°). Une chute de la somme des angles rémanents est observée lors des étapes de lavages (-32° entre l'échantillon non lavé et l'échantillon après 1 lavage et -22° entre 1 et 5 lavages). Cette diminution est similaire à celle observée lors de l'étude de l'échantillon de référence. Après 5 lavages, une amélioration des propriétés défroissables de 36% est encore présente par rapport au tissu non traité. À la vue de ces résultats, nous pouvons conclure que l'utilisation de la formulation époxyde est adaptée à la substitution du traitement de référence concernant les propriétés défroissables et la stabilité aux lavages (jusqu'à 5 lavages).

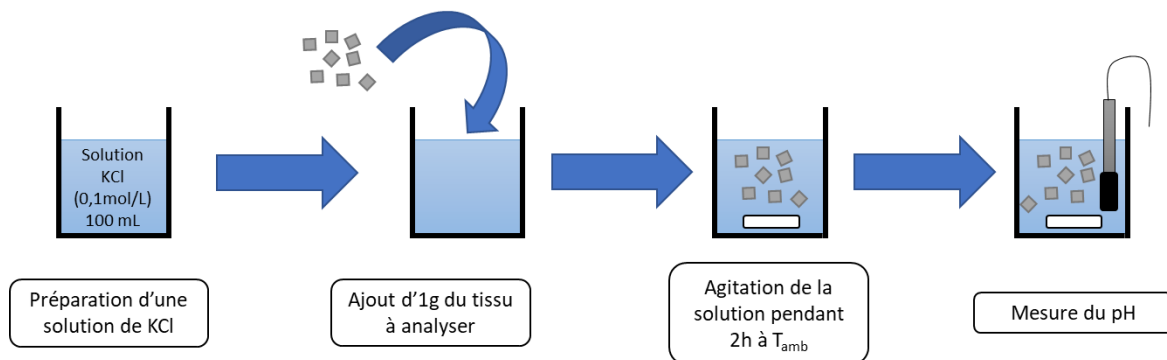


Figure 125 Protocole de caractérisation de la mesure du pH de l'extrait aqueux d'un tissu

Ces essais à grande échelle ont aussi permis de mesurer le pH des extraits aqueux du tissu traité (Figure 125). Cette mesure est importante afin d'obtenir le label OEKOTEX. Le pH de l'extrait aqueux est représenté par le pH d'une solution de KCl (0,1mol/L) dans laquelle le tissu est placé. Après un temps d'attente sous agitation, le pH mesuré est appelé le pH de l'extrait aqueux du tissu. Selon la norme NF EN ISO 3071, le pH de l'extrait aqueux d'un tissu doit être compris entre 4 et 7,5 pour tout objet ayant un contact avec la peau lors de leurs utilisations. La mesure du pH de l'extrait aqueux du tissu traité par la formulation « 5% IDE +0,75% Zn + Additifs », selon le protocole de TDV, donne une valeur de 5,67. Cette valeur est en accord avec les valeurs limites données par la norme. L'application de la formulation époxyde permet donc l'obtention du label OEKOTEX.

Conclusion

Ce chapitre représente les dernières étapes du développement d'une formulation alternative pouvant substituer une formulation industrielle, utilisant et libérant du formaldéhyde, appliquée comme traitement textile sur un tissu industriel (65% coton / 35% polyester).

Une première étape de comparaison des propriétés obtenues, à l'échelle laboratoire, a confirmé le potentiel du système réticulant 5% IDE + 0,75% Zn, en tant que solution à la problématique de substitution.

Une première étape du « scale-up », réalisée au sein de l'IFTH, sur un volume de formulation moyen (250mL) permet de caractériser l'influence de l'ajout d'additifs dans la formulation sur les propriétés mécaniques et défroissables, et de comparer ces mêmes propriétés pour les formulations époxyde et industrielle (avec et sans additifs). L'ajout d'additifs permet l'amélioration des propriétés défroissables mais réduit considérablement la contrainte à la rupture (dans les deux sens d'étude). Cette étape permet de confirmer que les propriétés défroissables et mécaniques (et leurs comportements aux lavages) des tissus traités par les formulations époxyde (avec ou sans additifs) sont similaires à celles du tissu traité par la formulation industrielle.

Le potentiel prometteur de la formulation époxyde (5% IDE + 0,75% Zn + additifs) à grande échelle est validé par comparaison avec les échantillons issus de l'étape de « scale-up » précédent. Les propriétés défroissables et la durabilité aux lavages du tissu traité par cette formulation, selon le protocole utilisé par TDV Industries, sont similaires à celles du tissu de référence commercialisé par l'entreprise. La mesure du pH de l'extrait aqueux de cet échantillon est en accord avec les conditions d'attribution du label OEKOTEX. Il semble donc que la formulation époxyde « 5% IDE + 0,75% Zn + Additifs » soit une solution de choix pour la substitution du traitement industriel utilisé actuellement.

Une analyse de l'ACV (Analyse du Cycle de Vie) est en cours pour l'application du traitement industriel et des traitements développés dans le cadre du projet NOFORMOL. Cette démarche est réalisée par l'entreprise RESCOLL, membre du projet. En plus des propriétés d'usage, les impacts environnementaux des différents traitements seront aussi évalués.

Références

- [1] R. M. Reinhardt, R. M. H. Kullman, H. B. Moore, and J. David, "The Use of Coreactant Curing Agents with Diepoxide to Impart Wrinkle Resistance to Cotton Fabrics a," *Text. Res. J.*, pp. 941–950, 1961.
- [2] K. Yamamoto, "Crease-Resistance Treatments of Cotton Fabrics with Non-Formaldehyde Crosslinking Agents," *Text. Res. J.* , vol. 52, no. 6, pp. 357–362, Jun. 1982.
- [3] T. Harifi and M. Montazer, "Past, present and future prospects of cotton cross-linking: New insight into nano particles," *Carbohydr. Polym.*, vol. 88, no. 4, pp. 1125–1140, 2012.
- [4] C. W. Schroeder and F. E. Condo, "Epoxy Resins in the Crease Proofing of Cotton," *Text. Res. J.* , vol. 27, no. 2, pp. 135–145, Feb. 1957.
- [5] J. Galligan, A. M. Sookne, J. T. Adams, H. Guest, and G. H. Lourigan, "New Developments in Epoxide Wash-Wear Finishes for Cotton," *Text. Res. J.*, vol. 30, no. 3, pp. 208–222, Mar. 1960.

Chapitre V : Partie expérimentale

Table des matières

| | |
|---|------------|
| CHAPITRE V : PARTIE EXPERIMENTALE | 263 |
| I. PARTIE EXPERIMENTALE RELATIVE AU CHAPITRE II | 267 |
| 1. <i>Matériaux</i> | 267 |
| 2. <i>Protocoles expérimentaux relatifs au traitement du papier whatmann et aux tests de délitement</i> | 268 |
| i. Protocole de traitement du papier whatmann par une formulation époxyde | 268 |
| ii. Protocole expérimental du test de délitement..... | 268 |
| 3. <i>Protocoles expérimentaux relatifs à l'étude de stabilité des fonctions époxyde dans les différentes formulations testées</i> | 269 |
| i. Étude de la stabilité des fonctions époxyde à température ambiante | 269 |
| ii. Étude de la stabilité des fonctions époxyde à 140°C | 269 |
| 4. <i>Protocole expérimental relatif à l'étude concernant l'influence de l'eau sur le système « époxyde monofonctionnel + catalyseur + D₂O »</i> | 269 |
| 5. <i>Protocoles expérimentaux relatifs à l'étude de la réaction époxyde-alcool en milieu aqueux et en présence de Zn(BF₄)₂</i> | 270 |
| i. Utilisation du PEG-OMe | 270 |
| ii. Utilisation du MG..... | 270 |
| 6. <i>Protocole de traitement du tissu 100% coton par le GPE</i> | 271 |
| II. PARTIE EXPERIMENTALE RELATIVE AU CHAPITRE III ET IV | 272 |
| 1. <i>Matériaux</i> | 272 |
| 2. <i>Protocole de traitement d'un tissu à l'échelle laboratoire</i> | 272 |
| 3. <i>Protocole de traitement utilisé lors de la première étape de « scale-up » (IFTH)</i> | 273 |
| i. Préparation de la formulation | 273 |
| ii. Protocole de traitement des tissus lors de cette étape de « scale-up » | 273 |
| iii. Protocole de lavages des tissus traités | 273 |
| 4. <i>Protocole de traitement utilisé lors de l'étape de « scale-up » à grande échelle (TDV Industries)</i> | 274 |
| III. METHODES DE CARACTERISATION | 275 |
| 1. <i>Spectroscopie confocale RAMAN</i> | 275 |
| 2. <i>Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)</i> | 275 |
| 3. <i>Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)</i> | 275 |
| 4. <i>Spectrométrie de masse ESI-ToF</i> | 276 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 5. | <i>Spectroscopie photoélectron X (XPS)</i> | 276 |
| 6. | <i>Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) et Microscopie IRTF à réflectance totale atténuée</i> | |
| (ATR) | | 276 |
| 7. | <i>Microscopie Électronique à Balayage (MEB)</i> | 277 |
| 8. | <i>Mesure des angles rémanents (Mesure de défroissabilité)</i> | 277 |
| 9. | <i>Tests de traction à la rupture</i> | 278 |

I. Partie expérimentale relative au chapitre II

1. Matériaux

Différents composés époxyde ont été utilisés:

- le glycidyl éther de propargyl (GPE), d'isopropyl (GIE), et le diglycidyle éther de 1,4 butanediol (BDE) et de poly(éthylène glycol) (PEGDE) ont été obtenus auprès de la société SIGMA-Aldrich.
- Le diglycidyle éther d'isosorbide (IDE) (Référence commercial : GSR-101) a été acquis auprès de la société Nagasee.

Le méthoxy de poly(éthylène glycol) (PEG-OMe), le dextrane et le maltitol utilisés ont été acquis auprès de la société SIGMA-Aldrich. Le dextrane utilisé présente une masse molaire de 40 000g/mol. Le méthyl-glucose (MG) a été obtenu auprès de la société Acros Organics.

Deux substrats modèles ont été étudiés. Le tissu 100% coton, substrat de l'étude du greffage de GPE, a été fourni par l'IFTH (membre du projet). L'expérience utilisée comme preuve de concept est basée sur l'emploi d'un papier whatmann. Ce papier whatmann a été acquis auprès de la société MACHEREY-NAGEL (référence MN 615). Il se présente sous le format de papiers filtres de diamètre égale à 90mm.

Différents catalyseurs ont été expérimentés lors de l'étude concernant le greffage de GPE sur un tissu 100% coton. Les sels fluoroborates (à base de cuivre, fer et zinc), le triflate de zinc, les différents acides carboxyliques (acide citrique, tartrique, glucuronique et maléique) ainsi que la soude, la potasse, l'acide sulfurique, l'acide hydrochlorique, l'acide acétique et l'acétate de zinc ont été achetés auprès de la société SIGMA-Aldrich. Les halogénures de métaux (à base de fer, de zinc et de cuivre) ont été obtenus après achat auprès de la société Alfa-Aesar ; tout comme l'acide fluoroborique, commercialisé sous la forme d'une solution aqueuse à 50% en HBF_4 . Le chlorure de magnésium a été fourni par l'entreprise TDV Industries (membre du projet NOFORMOL).

Tous les produits utilisés dans ce chapitre et énumérés ci-dessus ont été employés après réception sans traitement préalable.

2. Protocoles expérimentaux relatifs au traitement du papier whatmann et aux tests de délitement

i. Protocole de traitement du papier whatmann par une formulation époxyde

Des formulations, d'une masse finale de 30g, ont été préparées comme suit : 0,3g de $Zn(BF_4)_2$ a été solubilisé dans 28,2g d'eau sous agitation. À la suite de la solubilisation du catalyseur, 1,8g de composé époxyde (BDE, IDE ou PEGDE) a été ajouté à la solution aqueuse. Trois filtres en papier whatmann ont été imprégnés par immersion. Les papiers ont été ensuite placés sur des capsules en aluminium puis traités thermiquement à l'étuve pendant 3 min à 140°C. Ils ont été ensuite lavés sous jet d'eau puis immergés dans successivement 3x400mL d'eau pendant 20 min. À la suite de cette étape de rinçage, les papiers whatmann ont été séchés à l'étuve à 35°C pendant toute une nuit.

Des relevés de masses ont été effectués afin de permettre le calcul de l'emport (quantité de formulation déposée) et de l'apport (quantité de matière fixée sur le papier whatmann). Pour se faire, les masses des papiers avant traitement, après immersion et après l'étape de rinçage/séchage ont été déterminées.

ii. Protocole expérimental du test de délitement

Une fois le papier whatmann traité (le protocole est identique pour un papier whatman non traité) par la formulation époxyde puis rincé et séché, il peut être utilisé pour le test de délitement.

Un filtre de papier whatman entier a été inséré dans un bécher de 400mL. 300mL d'eau ont été ajoutés dans le bécher. Le bécher a été recouvert d'un parafilm, limitant l'évaporation de l'eau lors de l'expérience. Le bécher a été placé sur une plaque chauffante dont le thermocouple a été plongé dans l'eau contenu dans le bécher. La température de consigne du thermocouple a été réglée à 70°C. Une agitation magnétique du contenu du bécher est assurée par un agitateur magnétique. La consigne d'agitation a été fixée à 700 rpm. Le contenu du bécher a été observé chaque matin et fin d'après-midi pendant la durée de l'expérience. L'expérience a été arrêtée au délitement total du papier ou après deux semaines d'étude.

3. Protocoles expérimentaux relatifs à l'étude de stabilité des fonctions époxyde dans les différentes formulations testées

i. Étude de la stabilité des fonctions époxyde à température ambiante

Les formulations à 5%_m en époxyde étudiées ont été préparées en suivant le protocole suivant :

0,01g de Zn(BF₄)₂ a été solubilisé dans 0,94 g de D₂O contenant du TsPD₄ (15mg de TsPD₄ pour 25mL de D₂O). Cette solution a été mise sous agitation pendant 2 min. 0,05g de l'époxyde d'étude (BDE, IDE ou PEGDE) a été ajouté à la solution puis la solution est mise sous agitation. La formulation ainsi préparée a été mise dans un tube RMN 5mm. Des analyses RMN ¹H ont été effectuées juste après la préparation de la formulation puis après 1h, 2h30, 3h30, 4h30, 5h30 et 24h.

L'étude concernant les formulations à 20%_m en époxyde a été menée selon les mêmes conditions. Les formulations sont alors composées de 0,01g de Zn(BF₄)₂, 0,2g d'époxy et 0,79g de D₂O contenant du TsPD₄.

ii. Étude de la stabilité des fonctions époxyde à 140°C

30mL de formulation de D₂O (sans TsPD₄) comportant 1%_m en catalyseur d'étude (Zn(BF₄)₂) et 5%_m ou 20%_m en époxyde a été préparée. L'ajout des composants de la formulation a été fait dans le même ordre que pour l'étude de stabilité des fonctions époxyde à température ambiante. Afin de mener l'étude de la stabilité à 140°C, 3mL de la formulation a été prélevé et a été ajouté à un ballon de 50mL. Le ballon a été ensuite fermé par un bouchon muni d'un joint garantissant le caractère hermétique du montage. Le ballon a été placé dans un bain d'huile chauffé à 140°C pendant 2, 3, 4, 5, ou 7 minutes. La réaction a été ensuite stoppée par trempe du ballon dans un bain d'eau glacé. Après 10 minutes, dans le bain d'eau glacé, la formulation traitée a été prélevée et placée dans un flacon de 10mL. Le flacon a été conservé dans un congélateur à -18°C. Les formulations ont été décongelées à température ambiante afin de préparer les échantillons pour les analyses RMN ¹H.

4. Protocole expérimental relatif à l'étude concernant l'influence de l'eau sur le système « époxyde monofonctionnel + catalyseur + D₂O »

Six formulations différentes ont été préparées pour cette expérience (4mL chacune). Pour chaque formulation, 14 équivalents molaires de GIE ont été additionnés à une solution, préalablement préparée, comportant 1 éq. molaire de Zn(BF₄)₂ et un %_m de D₂O. Six pourcentages massiques en eau

ont été testés : 80, 50, 25, 10, 5, 1%. Le pourcentage en eau représente la quantité d'eau dans la formulation une fois préparée.

Après une période d'agitation, la formulation a été prélevée et versée dans un ballon de 50mL. Le ballon a été ensuite scellé par un bouchon muni d'un joint (milieu fermé) et chauffé à l'aide d'un bain d'huile à 120°C, pendant 5min. Après ce temps de traitement, le ballon a été plongé dans un bain d'eau glacé, afin de stopper la réaction. Après 10 minutes dans le bain, le ballon a été ouvert et le contenu a été versé à l'aide d'une pipette dans un flacon de 10mL. Ce flacon a été fermé puis conservé dans un congélateur. Les échantillons ont été décongelés à température ambiante avant de les préparer pour les différentes analyses souhaitées (CES et RMN).

5. Protocoles expérimentaux relatifs à l'étude de la réaction époxyde-alcool en milieu aqueux et en présence de $Zn(BF_4)_2$

i. Utilisation du PEG-OMe

Dans ce cas, comme pour l'étude précédente, six formulations ont été testées (4mL). Pour chaque formulation, une solution de 14 éq. molaires en PEG-OMe, 1 éq. molaire en $Zn(BF_4)_2$ et d'une certaine quantité de D_2O a été préparée et mise sous agitation. La quantité en D_2O à ajouter est calculée afin que le pourcentage massique final en D_2O pour chaque formulation soit égale à 80, 50, 25, 10, 5 ou 1%. 14 éq. molaires en GIE ont ensuite été ajoutés à la formulation et celle-ci a été mise sous agitation.

Une fois préparée, la formulation a été prélevée et versée dans un ballon de 50mL qui a ensuite été fermé par un bouchon hermétique. Comme précédemment, le ballon a été soumis à un traitement thermique à l'aide d'un bain d'huile à 120°C pendant 5min puis il a été plongé dans un bain d'eau glacé. La formulation traitée a été prélevée et conservée au congélateur dans un flacon de 10mL. Les échantillons ont été décongelés à température ambiante avant de les préparer pour les différentes analyses (CES, RMN et Spectrométrie de masse).

ii. Utilisation du MG

Deux rapports molaires entre le MG et le GIE ont été utilisés pour ces expériences : $MG/GIE=0,25$ et $MG/GIE=0,5$

Dans le premier cas, trois formulations (4mL chacune) ont été préparées. Pour celles-ci, une solution composée de 1 éq. molaire du $Zn(BF_4)_2$, 3,5 éq. molaires de MG et une quantité de D_2O (afin que les pourcentages massiques en D_2O soient égales à 80, 50 et 25%) a été préparée et mise sous agitation jusqu'à solubilisation totale du MG dans le D_2O . Une fois le MG solubilisé, 14 éq. molaires

de GIE ont été ajoutés et la formulation a été mise sous agitation. Le protocole expérimental de traitement et de conservation reste inchangé par rapport à l'étude concernant l'utilisation du PEG-OMe.

Pour le deuxième rapport molaire, deux formulations (4mL chacune) ont été préparées. Une solution composée d'une masse précise de D₂O (conduisant à des pourcentages massiques finaux en D₂O égaux à 80 et 50%), dans laquelle 1 éq. molaire en Zn(BF₄)₂ et 7 éq. molaires en MG ont été ajoutés, a été mise sous agitation jusqu'à solubilisation totale du MG dans le milieu. 14 éq. molaires de GIE ont ensuite été ajoutés. Le traitement de ces formulations et leur conservation ont été fait dans les mêmes conditions que celles détaillées préalablement.

6. Protocole de traitement du tissu 100% coton par le GPE

Pour cette étude, quel que soit le catalyseur expérimenté, une formulation aqueuse comportant une concentration de $2,88 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ en catalyseur et une quantité correspondant à 10%_m en GPE ont été préparées. La formulation a été placée sous agitation puis 1mL de celle-ci a été déposé à l'aide d'une seringue sur 1g de tissu 100% coton de manière homogène. Le tissu, une fois imprégné, a été traité thermiquement. Pour se faire, le tissu a été placé dans une capsule en aluminium puis cette capsule a été placée dans une étuve à 120°C pendant 3min sous ventilation. Le substrat a ensuite été rincé de manière dynamique par de l'acétone puis a été placé dans une solution eau/acétone (50 :50) de 500mL pendant 20 min sous agitation. Cette opération a été effectuée trois fois. Le tissu a été sorti de la solution de rinçage et a été placé dans une capsule en aluminium afin d'effectuer une étape de séchage en étuve (35°C pendant une nuit). L'échantillon a ensuite été analysé par spectroscopie RAMAN (en microscopie confocal).

II. Partie expérimentale relative au chapitre III et IV

1. Matériaux

Dans ces chapitres, deux substrats ont été décrits. Les résultats du chapitre III sont basés sur le traitement d'un tissu 100% coton fourni par l'IFTH. Dans le chapitre IV, l'application de différentes formulations a été décrites sur un tissu industriel (65% coton/ 35% polyester) fourni par l'entreprise TDV Industries. Ces deux substrats ont été utilisés sans traitement préalable.

Différents composés ont été utilisés. Le tétrafluoroborate de zinc, le diglycidyle éther de 1,4 butanediol, le glycidyle éther de glycérol, le poly(éthylène glycol) et le diglycidyle éther de poly(éthylène glycol) ont été acquis auprès de la société SIGMA-Aldrich ; le glycidyle éther de sorbitol auprès de la société Nagase (DEX-614-b). Deux diglycidyle éther d'isosorbide ont été utilisés : le premier a été mentionné dans le chapitre III et est commercialisé par Nagasee (GSR-101) ; le deuxième a été décrit dans le chapitre IV et est fourni par l'entreprise Roquette Frères.

Enfin, TDV Industries a fourni la résine FIXAPRET PEP, le chlorure de magnésium ainsi que les différents additifs utilisés (SILIGEN SIE, SILIGEN SIR, PERAPRET PEP et KIERALON JET B CONC) lors de l'étape de « scale-up ». Tous ces produits ont été employés dès réception sans traitement préalable.

2. Protocole de traitement d'un tissu à l'échelle laboratoire

Pour chaque expérience, 40mL de formulation a été préparée selon l'ordre suivant : La quantité nécessaire de catalyseur ($Zn(BF_4)_2$) a été solubilisée dans la masse d'eau totale nécessaire à la préparation de la formulation (Pour une formulation type 20% époxy + 1% $Zn(BF_4)_2$ 0,4g de catalyseur a été solubilisé dans 31,6g d'eau). La solution a été mise sous agitation pendant 2 min puis la quantité d'époxyde a été ajoutée à la formulation. Une agitation d'au moins 1min est nécessaire afin de solubiliser l'époxyde dans le milieu (dans le cas du PEGDE, de l'IDE et du BDE) ou de le disperser (dans le cas du GDE et du SGE).

La formulation a ensuite été versée dans un cristalliseur. Deux morceaux de tissus (préalablement découpés (11x10cm)) ont été imprégnés dans la formulation. À l'aide de pinces, les tissus sont superposés et passés 20 fois consécutivement dans le foulard manuel (machine à pâte). Ils ont ensuite été placés dans une capsule en aluminium et traités thermiquement à l'étuve pendant 3 min, à 140°C sous ventilation. Dans certains cas, le traitement thermique se fait en deux étapes : 135°C pendant 3 min puis à 145°C pendant 3 min (précisé dans le texte).

À la suite du traitement thermique, les tissus ont été rincés de manière dynamique puis ont été immergés pendant 3x20 minutes dans des béciers contenant 600mL d'eau (renouvelée après chaque étape de lavage). Les tissus ont ensuite été séchés à l'étuve à 35°C pendant une nuit.

Des relevés de masses ont été effectués sur les tissus avant imprégnation, après imprégnation et passage dans le foulard, après le traitement thermique et après l'étape de séchage. L'emport (la quantité de formulation déposée), l'apport en matière et le rendement de greffage ont été quantifiés

3. Protocole de traitement utilisé lors de la première étape de « scale-up » (IFTH)

i. Préparation de la formulation

Pour cette étape de « scale-up », des formulations de 250mL ont été préparées. Les formulations sans additifs ont été élaborées de manière semblable au protocole précédemment décrit. L'ajout d'additifs dans ces formulations a été fait dans l'ordre suivant : SILIGEN SIE, SILIGEN SIR, PERAPRET PEP, KIERALON JET B CONC. Entre chaque ajout d'additifs, un délai d'agitation de 2min est respecté. La formulation est prête à l'emploi à la suite de l'ajout de tous les additifs.

ii. Protocole de traitement des tissus lors de cette étape de « scale-up »

Le tissu a été immergé dans la formulation préalablement préparée. Il a ensuite été passé dans un foulard de laboratoire. Pour cette étude, la pression entre les deux rouleaux du foulard a été fixée à 1,5 bar, la vitesse est de 1m/min. En utilisant ces paramètres, un emport d'environ 65% a été obtenu pour le tissu de TDV Industries.

Le tissu a ensuite été traité thermiquement deux fois dans le même appareil. Le temps de séjour du tissu dans le four de traitement a été fixé à 3min. Le premier passage a été effectué à 135°C et le deuxième à 145°C. Ces conditions ont été choisies afin de simuler le traitement effectué par TDV Industries. Une étape de rinçage séchage a été effectuée pour cette étape de « scale-up ». Pour se faire, les tissus traités ont été immergés dans un bac d'eau puis passés au foulard (dans les mêmes conditions que celle présentées précédemment). Un traitement thermique a ensuite été appliqué (100°C/3min pour le tissu TDV Industries), afin de sécher le tissu après rinçage.

iii. Protocole de lavages des tissus traités

Une fois les tissus traités et rincés, une étude de stabilité des propriétés aux lavages est menée. Pour effectuer les lavages, nous avons utilisé un protocole expérimental utilisé par l'IFTH.

Le lavage a été fait dans une machine à laver utilisée par le grand public. Lors du lavage, 2 kg de charges ont été utilisées (1kg coton et 1 kg polyester). Les charges sont des tissus (coton ou polyester),

qui sont utilisés afin de simuler un lavage ménager. Chaque cycle de lavage a duré 1h30 et a été mené à 60°C. Pour chaque cycle, 7,5g de lessive ECE a été utilisée. Les tissus lavés ont ensuite été étendus sur un étendoir à linge et laissés à sécher à température ambiante.

4. Protocole de traitement utilisé lors de l'étape de « scale-up » à grande échelle (TDV Industries)

Pour cette étape, le volume de formulation nécessaire est de 1L. La formulation a été préparée de manière identique, à celle de la première étape de « scale-up ». Une fois préparée, la formulation a été versée dans une bachole fixée proche du foulard de recherche utilisé. La pression entre les rouleaux du foulard a été fixée à 25kPa, la vitesse à 1 m/min. Le tissu à traiter a été imprégné par la formulation dans la bachole puis a été directement foulardé. À la suite du passage dans le foulard, le tissu a été directement dirigé vers un premier four, dont la température est fixée à 135°C. Le temps de séjour du tissu dans le four est de 3min. Le tissu a été inséré dans un deuxième four à 145°C. Le temps de séjour est toujours de 3min.

Un dernier essai a été réalisé lors de cette étape de « scale-up ». Le protocole utilisé par TDV Industries (non communiqué) a été appliqué lors de l'utilisation de la formulation époxyde. Après exprimage, le tissu a été séché (à 135°C) puis réticulé (145°C). Une étape de sanforisage a été appliquée au tissu traité.

Après l'application de ces différents traitements, le tissu n'a subi aucune étape de rinçage. Une étude de stabilité des propriétés a été menée. Les lavages ont été effectués dans les mêmes conditions que précédemment. Il est à noter que lors de cette étape de « scale-up », aucune masse n'a été relevée.

III. Méthodes de caractérisation

1. Spectroscopie confocale RAMAN

Un spectroscope Thermo Scientific DRX a été utilisé. Le spectroscope est couplé à un microscope confocale. Un laser monochromatique de longueur d'onde 532nm a été employé. Chaque analyse résulte d'une moyenne de 80 expositions dont la durée a été fixée à 3 secondes. Les spectres ont été obtenus pour des nombres d'ondes comprises entre 500 et 3500 cm^{-1} .

2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La spectrométrie de résonance magnétique nucléaire est utilisée afin de suivre la réactivité des fonctions époxydes lors de l'étude de la stabilité des formulations ou des réactions modèles.

Le spectromètre a été utilisé afin de mener des analyses RMN ^1H en phase liquide. Pour toute analyse, un solvant deutéré a été utilisé. Le D_2O a permis de solubiliser les composés analysés. Le triméthylsilylpropanoate de sodium deutéré (TsPD_4) a été utilisé comme référence dans le D_2O . Les spectres présentés ont été obtenus à partir d'un spectromètre Bruker Avance III 400 MHz. La température d'analyse a été fixée à 298K, le nombre de scans à 128 et le temps de relaxation à 1s. La concentration utilisée est d'environ 15mg/mL pour chaque échantillon analysé.

3. Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

La chromatographie d'exclusion stérique est utilisée afin d'obtenir des informations sur la distribution de masse des différents composés ou des formulations. Ces analyses ont été faites sur un appareil Shimadzu LC-20AD équipé d'un passeur d'échantillon automatique Shimadzu DGU-20A3, d'un détecteur d'indice de réfraction (Shimadzu RID-10A), d'un détecteur UV (Shimadzu SPD-20A) et d'un viscosimètre (Viscotek 270 dual detector). L'appareil est composé d'une série de 3 colonnes de granulométrie fixe (50, 100, 150Å) Shimadzu Styragel HR 5E. Le solvant utilisé est le THF. Le toluène a été ajouté dans chaque échantillon avant analyse afin d'agir comme marqueur de volume d'élution. Les analyses ont été effectuées à 35°C, avec un débit volumique fixé à 1mL/min. Les échantillons ont été préparés dans le THF pour une concentration égale à 3mg/mL. Pour chaque analyse, 100 μL de cette préparation a été injecté dans la colonne après filtration à travers une membrane poreuse en PTFE de 0,2 μm .

4. Spectrométrie de masse ESI-ToF

Les analyses de spectrométrie de masse permettent d'obtenir des informations sur les masses molaires exactes des molécules composant l'échantillon analysé. Ces analyses ont été sous-traitées auprès du centre commun de spectrométrie de masse (CCSM) de l'ICBMS. Ces analyses ont été effectuées dans le DMSO. La concentration en échantillon a été fixée à 5mg/mL. Les analyses ont été menées sur un spectromètre QTOF Impact II – Bruker et une source d'ions positifs a été utilisée. Les pics présents sur les spectres sont représentatifs d'espèces ionisées par le sodium et les protons (H^+ et Na^+).

5. Spectroscopie photoélectron X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique des rayons X d'échantillons permet d'effectuer une analyse élémentaire en extrême surface qualitative et quantitative. Cette détection est possible par la mesure de l'énergie de liaison propre à l'électron éjecté de l'échantillon lors du bombardement de celui-ci par des rayons X. Chaque énergie de liaison est propre à la nature de l'atome ainsi qu'à sa forme chimique (degré d'oxydation). Notamment, par déconvolution du pic de l'énergie de liaison relative à l'atome C1s, il est possible de déterminer le %at. des liaisons C-C/C-H, C-O, O-C-O/C=O et O-C=O.

La profondeur d'analyse par cette méthode est inférieure à 10nm et le diamètre de l'aire sondée est de 200 μ m. Tous les éléments exceptés l'hélium et l'hydrogène peuvent être détectés par cette méthode.

Ces analyses ont été effectuées sur un spectromètre Instruments PHI Quantera SXM par l'entreprise Science et Surface (C. Brunon), membres du projet NOFORMOL.

6. Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) et Microscopie IRTF à réflectance totale atténuée (ATR)

Dans le mode utilisé, ATR pour Réflectance Totale Atténuée, la profondeur sondée est de l'ordre du μ m (avec un cristal en germanium). En micro-ATR la zone sondée est de 100 μ m de diamètre. Le mode imagerie ATR permet de détailler des cartographies jusqu'à 500 \times 500 μ m². Par cette méthode, chaque pixel de l'image correspond à un spectre IR du substrat.

Les analyses IRTF-ATR ont été menées sur un appareil Frontier FTIR de Perkin Elmer. Un cristal de germanium a été utilisé, la résolution est de 4cm⁻¹ et l'accumulation est fixée à 4 balayages. Pour les analyses de microscopie IRTF-ATR, l'appareil précédent est couplé à un microscope Sportlight 400 de Perkin Elmer, doté d'un Imageur ATR-Ge. Pour ce type d'analyse, la résolution est de 8cm⁻¹,

l'aire sondée est de $400\mu\text{m}^2$ et l'accumulation égale à 2. Toutes ces analyses ont été effectuées par J. Amalric de Science et Surface, membre du projet NOFORMOL.

7. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Les analyses de microscopie électronique à balayage permettent d'étudier la morphologie et la surface des substrats natifs et traités. Ces analyses ont été effectuées sur un MEB environnemental FEI Quanta 250FEG équipé d'un détecteur SDD Bruker permettant d'effectuer une analyse élémentaire en surface du substrat. La profondeur de cette analyse est de $1\mu\text{m}$. Les analyses MEB ont été effectuées par C. Brunon de la société Science et Surface.

8. Mesure des angles rémanents (Mesure de défroissabilité)

Les propriétés défroissables d'un tissu ont été mesurées par la mesure des angles rémanents (définis sur la Figure 126). Une caractérisation proche de celle utilisée dans la norme NF EN 22313 a été utilisée pour ces travaux de thèse.

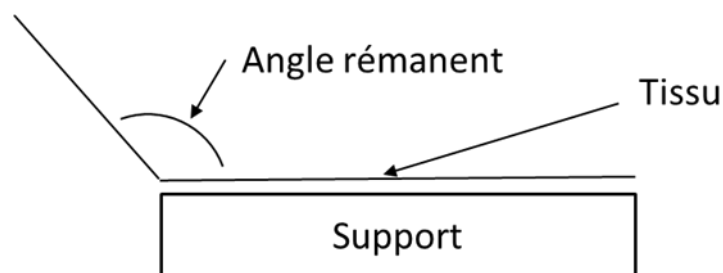


Figure 126 Définition de l'angle rémanent

L'angle rémanent peut être lu par l'utilisation de l'appareil présenté ci-dessous (Figure 127):

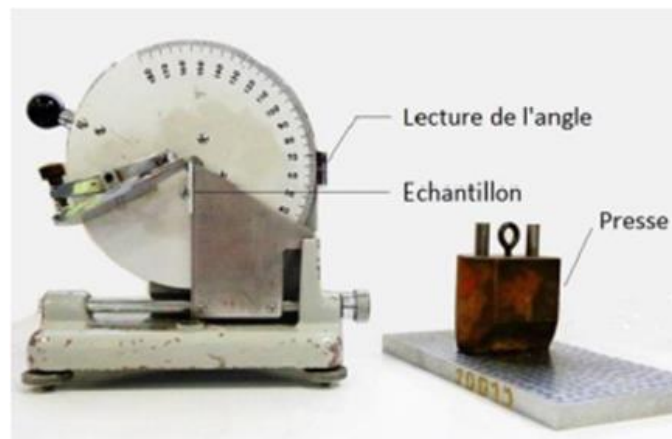


Figure 127 Appareil utilisé pour la mesure d'angles rémanents

Dans ce travail de thèse, des éprouvettes (4x1,5cm) ont été utilisées. L'analyse s'est fait sur 4 éprouvettes préparées dans le sens chaîne, puis 4 autres dans le sens trame. Le sens chaîne est similaire au sens de la production (angle de 0° par rapport au sens de production). Le sens trame représente le sens perpendiculaire au sens chaîne. Il est important de caractériser les propriétés dans ces deux sens car le substrat est anisotrope.

La mesure des angles rémanents est effectuée de la manière suivante : le tissu est plié en deux dans le sens de la largeur pendant 3 minutes sous un poids normé ($m=1,016\text{kg}$). Après 3 minutes, le poids est retiré et le tissu est positionné sur l'appareil de mesure d'angle. La valeur de l'angle rémanent est collectée après 3 minutes de relaxation. Afin d'étudier l'impact des traitements sur les propriétés défroissables, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la somme des angles rémanents obtenus dans le sens chaîne et dans le sens trame. Ces valeurs résultent de la moyenne des angles obtenus pour les 4 éprouvettes testées dans chaque sens.

9. Tests de traction à la rupture

Afin de suivre l'évolution des propriétés mécaniques des tissus traités, la contrainte (MPa) et la déformation maximale (%) à la rupture des tissus natifs et après traitement ont été caractérisées par essai de traction à la rupture. Un exemple de courbe obtenue lors de l'essai de traction d'un tissu coton non traité dans le sens chaîne est représenté sur la Figure 128. Ces mesures ont été faites sur une machine MTS 2/M équipé d'un capteur de force 10kN. Pour notre étude, la distance entre les mors a été fixée à 6cm et la vitesse d'étirement à 100mm/min (optimisée à la suite d'une étude préalable présentée dans le chapitre III).

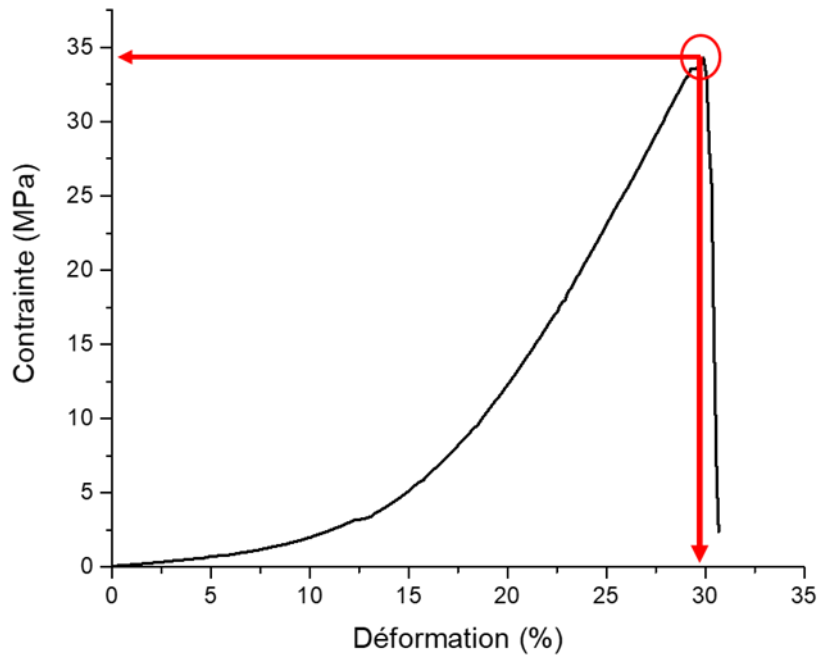


Figure 128 Exemple de courbe de traction obtenue dans le cas d'un tissu 100% coton non traité

Les éprouvettes utilisées mesurent 9cm de longueur et 2cm de largeur. Comme pour la mesure des angles rémanents, ces essais ont été réalisés sur 4 éprouvettes découpées dans le sens chaîne et 4 autres découpés dans le sens trame.

Conclusion générale

L'objectif initial de ce travail de thèse, qui s'inscrit dans le cadre d'un projet collaboratif, était de développer une formulation réactive utilisée comme traitement textile afin de procurer des propriétés « easy-care » à des substrats textiles à base de cellulose. Par réticulation chimique des chaînes de cellulose inter- et intra-microfibrilles via un agent réactif, il est possible d'améliorer les propriétés défroissables et la stabilité dimensionnelle de tissu cellulosique.

La formulation à développer doit substituer une formulation industrielle impliquant des dérivés de formaldéhyde, qui sont les réactifs les plus couramment utilisés mais qui présentent le principal inconvénient de libérer du formaldéhyde lors de l'utilisation ou la manipulation du tissu. Dans ce contexte, le projet NOFORMOL répond à une forte attente environnementale. La formulation visée dans le cadre du travail de thèse doit respecter un cahier des charges très précis. Notamment, la formulation doit être appliquée en milieu aqueux par foulardage et respecter la réglementation REACH. Le traitement thermique utilisé ne doit pas excéder 5 min et une température de 180°C. L'application de cette formulation sur le tissu doit permettre d'atteindre des propriétés défroissables et mécaniques ainsi qu'une durabilité de ces propriétés au moins équivalentes à celles obtenues à l'issue du traitement par la formulation industrielle actuellement appliquée. Enfin, le tissu traité doit obtenir le label OEKOTEX garantissant l'absence de produits toxiques et une protection aux utilisateurs des tissus.

Après une recherche bibliographique concernant les différentes alternatives aux dérivés formaldéhyde, notre choix s'est porté sur les dérivés époxyde multi-fonctionnels. L'intérêt de deux composés, non rapportés dans la littérature : le diglycidyle éther de poly(éthylène glycol) (PEGDE) et le diglycidyle éther d'isosorbide (IDE) a été exploré. Ces molécules sont susceptibles de réticuler, de façon covalente, les chaînes de cellulose par réaction d'éthérisation entre les cycles oxirane et les fonctions OH de la cellulose. Cette réaction est catalysée. En accord avec les premières recherches bibliographiques sur l'utilisation de composés époxyde dans le domaine des traitements textiles « easy-care » ; nous avons décidé d'utiliser un catalyseur acide, de type acide de Lewis : le tétrafluoroborate de zinc ($Zn(BF_4)_2$). D'après la littérature, ce catalyseur permet d'atteindre de très bonnes propriétés défroissables.

Il nous a semblé nécessaire d'étudier les différentes réactions pouvant subvenir lors du traitement d'un tissu comportant des fonctions hydroxyle par un dérivé époxyde en présence d'un catalyseur acide et en milieu aqueux. En présence d'espèces protoniques, les cycles oxirane peuvent réagir avec divers composés nucléophiles. Ainsi, lors du traitement du textile, le cycle époxyde peut réagir avec i) les fonctions hydroxyle du substrat cellulosique (éthérisation), ii) l'eau présente dans la formulation (hydrolyse) ou/et iii) un autre composé époxyde (oligomérisation). La consommation

potentielle du cycle oxirane par hydrolyse ou oligomérisation impacte de façon négative la réactivité de la formulation.

L'étude des formulations réactives a révélé que les fonctions époxyde sont stables à température ambiante et à température élevée sur des temps courts. L'étude de réactions modèles, à température élevée, a montré que l'eau présente un caractère inhibiteur dans différents milieux réactionnels « eau + époxyde + catalyseur acide + alcool ». Ces études ont mis en évidence la consommation des fonctions époxyde par étherification (réaction époxyde-alcool) mais aussi par hydrolyse lors du traitement thermique. Selon la nature de l'alcool utilisé et le rapport molaire entre l'alcool et le composé époxyde, les fonctions oxirane peuvent aussi être consommées par oligomérisation.

Nous avons ensuite entrepris une première phase de développement de formulations à base de dérivés époxyde à l'échelle laboratoire sur un substrat modèle 100% cellulosique : le tissu coton. Différentes formulations à base d'IDE et PEGDE (en présence de $Zn(BF_4)_2$) ont été appliquées au substrat selon un protocole développé au laboratoire. Nous avons choisi d'effectuer un traitement thermique en une seule étape à 140°C pendant 3min. Ces formulations se distinguent entre elles par :

- Le pourcentage massique de catalyseur,
- Le pourcentage massique de composés époxyde.
- La nature de l'époxyde (PEGDE ou IDE).

Pour chacune des formulations développées, nous avons relevé un gain en masse du tissu après les étapes de dépôt, de traitement thermique et de lavages. Cette augmentation de masse est une première preuve de la présence de dérivés époxyde sur le substrat. A partir des différentes applications, nous avons montré que le rendement de greffage des composés époxyde dépend principalement de la teneur en catalyseur dans la formulation. Pour un pourcentage massique en époxyde fixé, le rendement de greffage augmente avec la teneur en catalyseur jusqu'à atteindre une limite. De manière générale, les rendements de greffage obtenus sont plus élevés pour l'IDE que pour le PEGDE. Nous avons attribué ce résultat à une différence de concentration massique en fonctions oxirane. Le greffage des composés époxyde sur le substrat a été, ensuite, mis en évidence par différentes techniques et profondeurs d'analyse (XPS, IRTF en mode ATR).

La caractérisation des propriétés défroissables des échantillons traités par les composés époxyde a révélé que l'apport joue un rôle primordial sur ces propriétés. La somme des angles rémanents (représentative des propriétés défroissables) augmente avec l'apport (quantité de matière greffée au substrat) jusqu'à atteindre une valeur maximale pour un apport limite. La valeur maximale de la somme des angles rémanents et celle de l'apport seuil dépendent de la nature de l'époxyde utilisé. L'apparition d'une valeur limite peut être interprétée par des aspects mécaniques (liés à la densité de réticulation maximale atteinte) ou/et par des considérations chimiques (un changement de réaction favorisée des cycles oxirane de l'étherification à l'oligomérisation).

L'application du procédé dans sa totalité (présence du catalyseur, traitement thermique et mécanique) conduit à une baisse de la résistance à la rupture (contrainte et déformation), par rapport au substrat textile non modifié. La réticulation covalente des chaînes de cellulose par les composés époxyde permet de compenser en partie cette baisse. Cependant, l'augmentation du nombre de réticulations entre les chaînes diminue la contrainte à la rupture dans le sens chaîne, et ce quelle que soit la nature de l'époxyde utilisé. La nature du composé époxyde joue un rôle important sur l'évolution de la déformation à la rupture dans le sens chaîne : la réticulation par un composé présentant une structure chimique flexible, telle que le PEGDE n'a pas d'influence sur la déformation à la rupture alors qu'une altération progressive de la déformation à la rupture est observée lors de l'IDE, qui possède une structure bien plus rigide.

La comparaison des propriétés mécaniques et défroissables du substrat modèle traité, à l'échelle laboratoire, par la formulation industrielle et par des formulations époxydes, développées dans le cadre de ce travail de thèse, a permis de sélectionner les formulations « 5% IDE + 0,75% Zn » et « 5% PEGDE + 1% Zn » comme candidates prometteuses pour la substitution de la formulation industrielle. Nous avons décidé d'expérimenter l'application de la formulation « 5% IDE + 0,75% Zn » sur le substrat industriel (65% coton/ 35% polyester) à l'échelle laboratoire puis à travers différentes étapes de « scale-up ». Ces études ont permis de conclure que les propriétés défroissables et mécaniques ainsi que la durabilité des propriétés défroissables face aux lavages sont équivalentes entre le substrat de référence et le substrat modifié par la formulation époxyde. De plus, le pH d'une solution de KCl dans laquelle le tissu a été imprégné est en accord avec les critères d'obtention du label OEKOTEX.

Nous pouvions craindre que l'utilisation de $Zn(BF_4)_2$ en milieu aqueux libère du HF. Par des analyses RMN ^{19}F , nous n'avons détecté aucune trace de HF dans les formulations aqueuses contenant du $Zn(BF_4)_2$. Toutefois, nous nous sommes penchés sur l'utilisation d'autres catalyseurs. Pour se faire, nous avons développé une méthodologie basée sur l'emploi d'un dérivé époxyde modèle (le glycidyle éther de propargyl), associée à l'exploitation de la spectroscopie RAMAN en mode confocal. Lors de cette étude, nous avons montré que le triflate de zinc permet de greffer de manière covalente l'époxyde modèle sur un substrat 100% cellulosique.

De nombreuses perspectives peuvent être proposées pour poursuivre les études présentées dans ce travail de thèse. Il pourrait être intéressant de mener un développement de formulations à base de composés époxydes et de triflate de zinc puis de comparer les propriétés défroissables et mécaniques obtenues avec celles résultant de l'utilisation de tétrafluoroborate de zinc. Le développement de formulations mixtes PEGDE/IDE pourrait mener à l'obtention de propriétés intéressantes synergiques. L'IDE peut permettre de compenser la plus faible réactivité du PEGDE. De même, le PEGDE, flexible, peut compenser la structure rigide de l'IDE altérant certaines propriétés mécaniques. Les étapes de scale-up et de durabilité des propriétés défroissables n'ont été menées que pour une formulation à base d'IDE. Il semble important de tester l'emploi d'une formulation à base de PEGDE pour ces études. Pour

poursuivre les étapes de scale-up, de nouvelles propriétés pourraient être caractérisées comme la tenue à l'abrasion ou la stabilité dimensionnelle et étudier la durabilité des propriétés défroissables sur un plus grand nombre de lavages.

D'autres perspectives peuvent être envisagées, telles que l'utilisation d'autres dérivés époxyde présentant des structures chimiques différentes ou le développement de traitements multi-fonctionnels par l'emploi de réactifs fonctionnalisés.

Annexes

Annexe 1 Caractérisation de l'IDE (Roquette Frères)

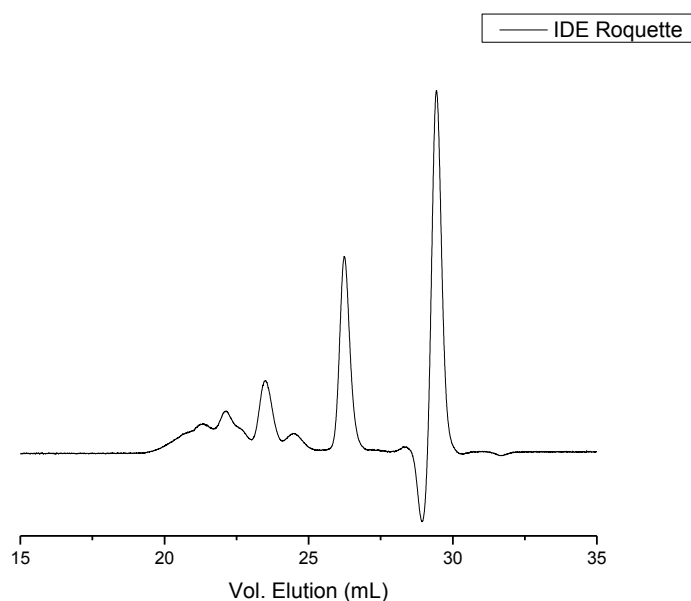


Figure 129 Chromatographe à exclusion stérique de l'IDE commercialisé par Roquette Frères

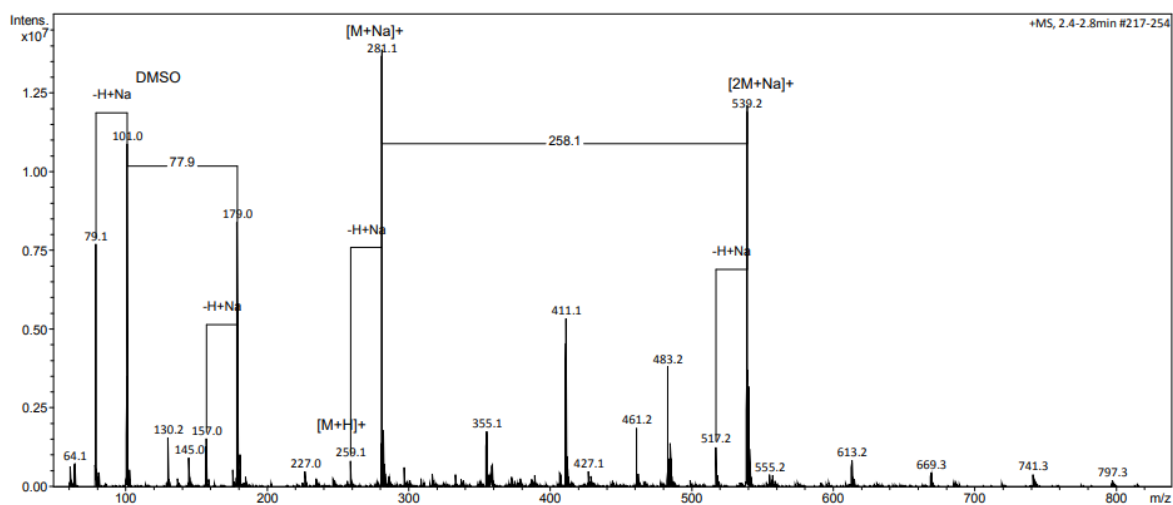


Figure 130 Analyse par spectrométrie de masse (ESI-ToF) de l'IDE commercialisé par Roquette Frères

Annexe 2 Spectres relatifs au suivi de l'hydrolyse des formulations époxydes (BDE, IDE et PEGDE) à T.

A.

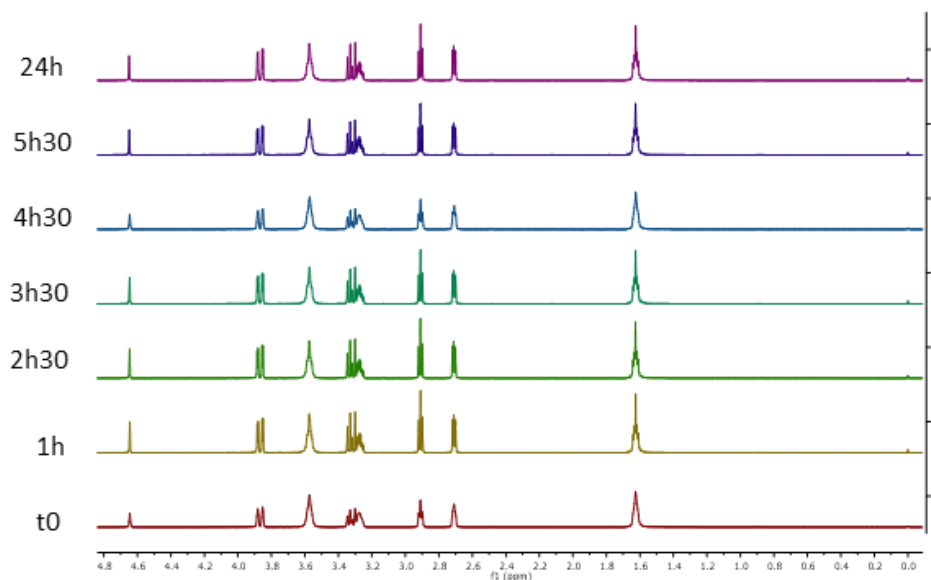


Figure 131 Spectres RMN ^1H issus du suivi de la stabilité des fonctions époxyde pour la formulation 20% BDE + 1% $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ à température ambiante (pH=4,3)

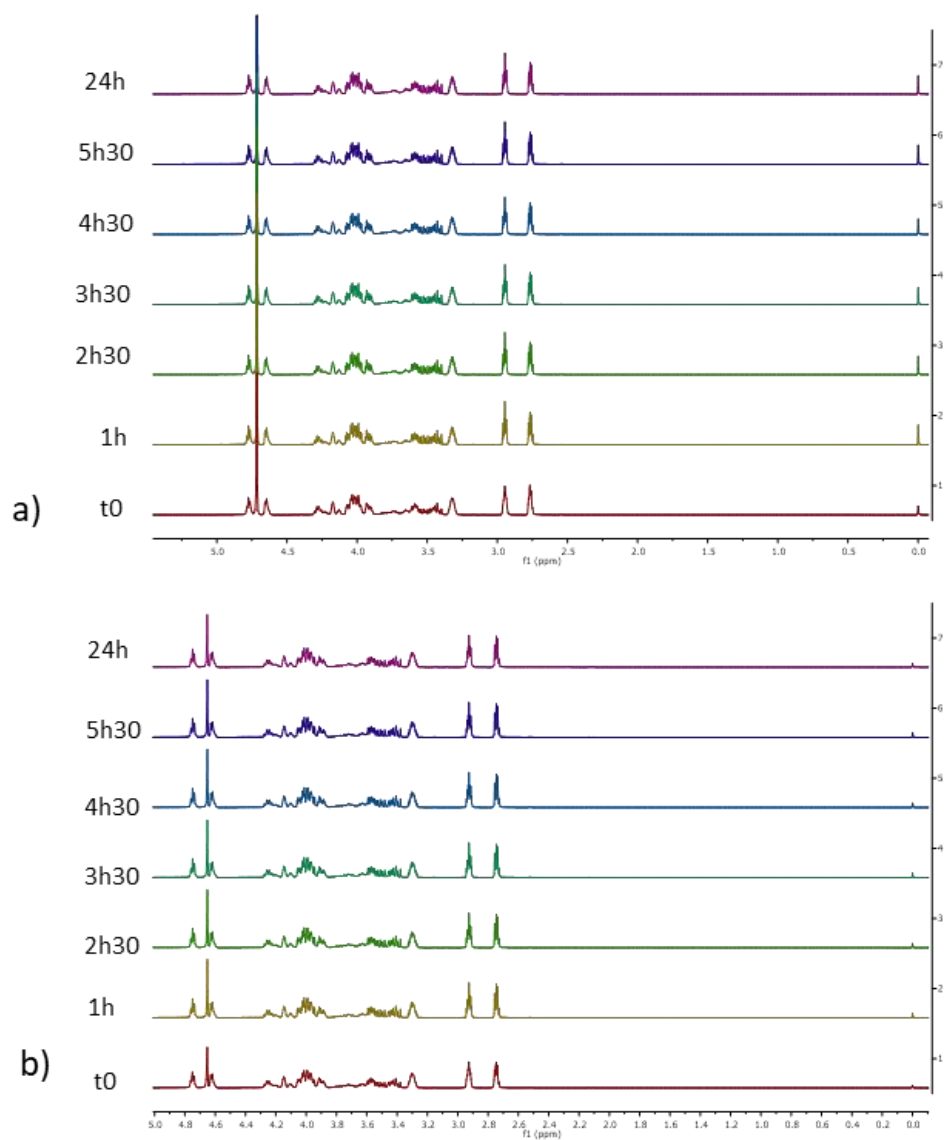


Figure 132 Spectres RMN ^1H issus du suivi de la stabilité des fonctions époxyde pour les formulations 5% IDE + 1% $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ (a) et 20% IDE + 1% $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ (b) à température ambiante (pH=4,3)

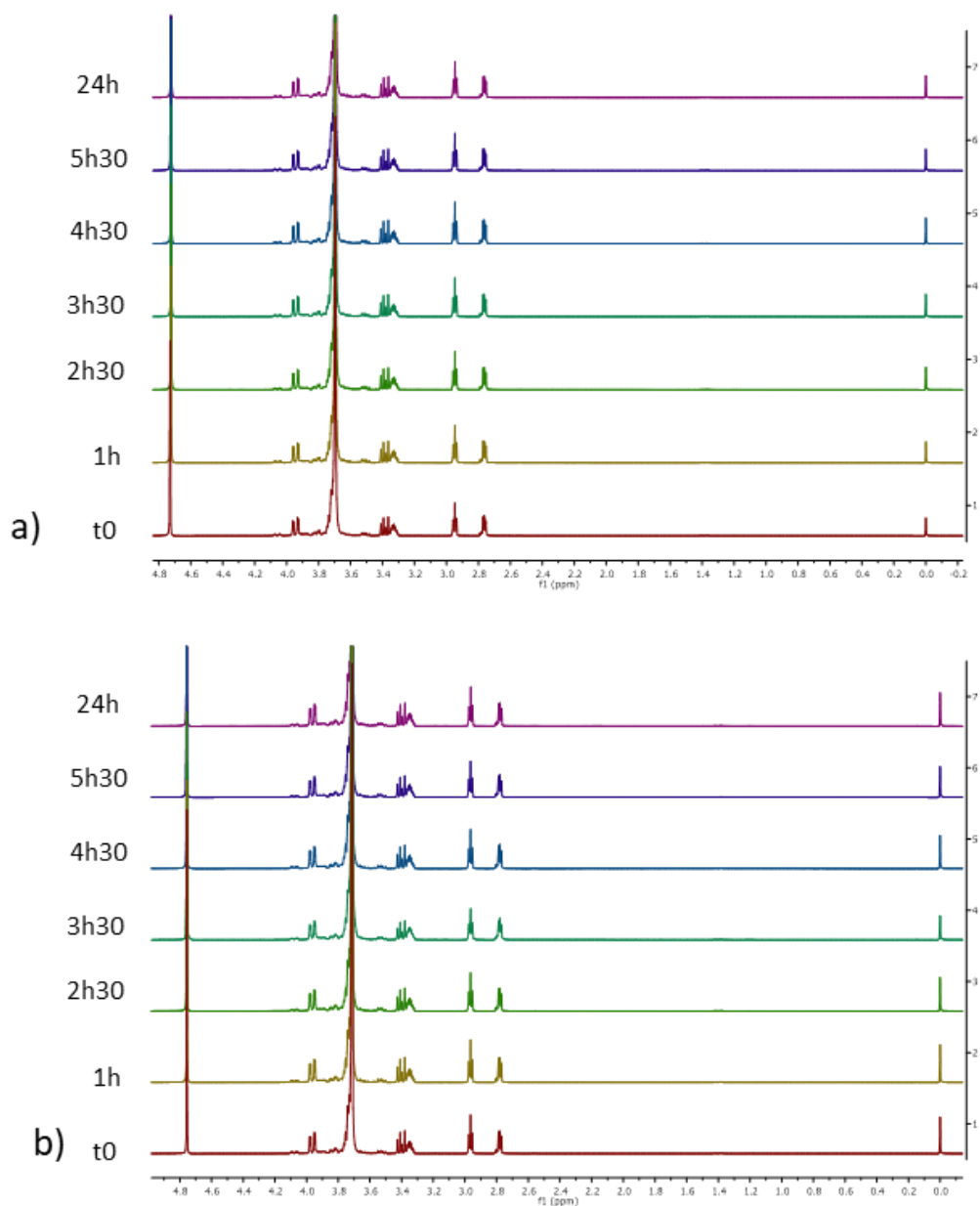


Figure 133 Spectres RMN ^1H issus du suivi de la stabilité des fonctions époxyde pour les formulations 5% PEGDE + 1% $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ (a) et 20% PEGDE + 1% $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ (b) à température ambiante (pH=4,3)

Annexe 3 Évolution du pourcentage de fonctions époxydes dans les formulations en fonction du temps à T. A.

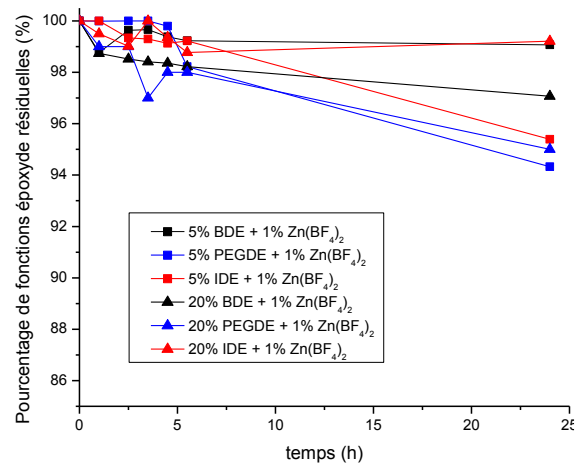


Figure 134 Évolution du pourcentage de fonctions époxyde résiduelles en fonction du temps pour les six formulations testées (à T_{amb})

Annexe 4 Spectres relatifs au suivi de l'hydrolyse des formulations époxydes (BDE, IDE et PEGDE) à 140°C

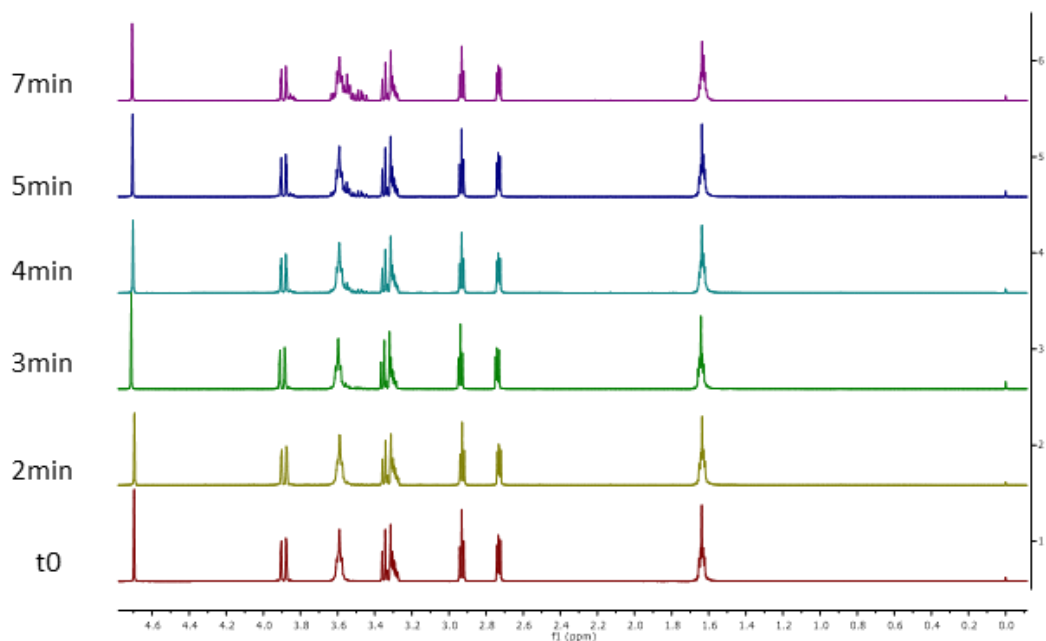


Figure 135 Spectres RMN ^1H issus du suivi de la stabilité des fonctions époxyde pour la formulation 20% BDE + 1% $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ à 140°C (pH=4,3)

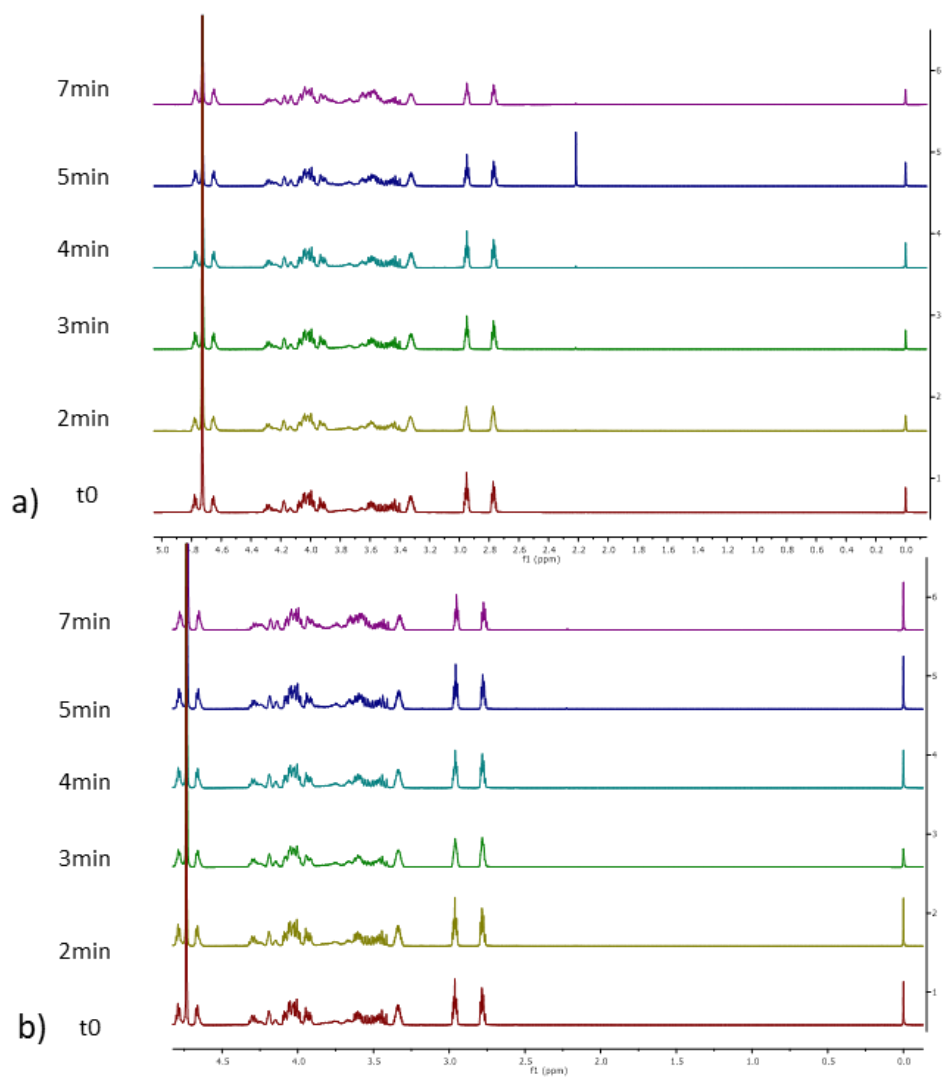


Figure 136 Spectres RMN ^1H issus du suivi de la stabilité des fonctions époxyde pour les formulations 5% IDE + 1% $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ (a) et 20% IDE + 1% $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ (b) à 140°C ($\text{pH}=4,3$)

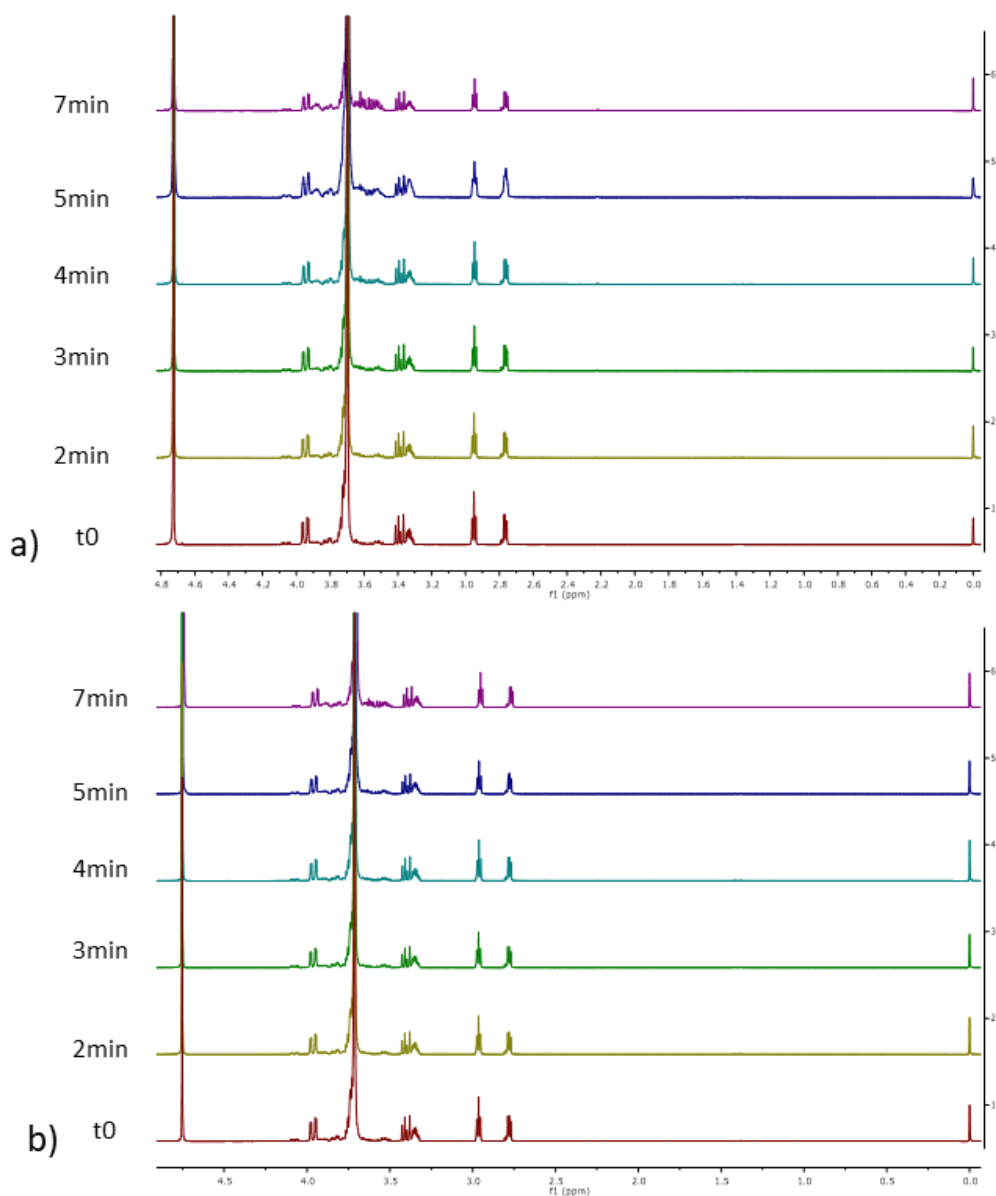


Figure 137 Spectres RMN ^1H issus du suivi de la stabilité des fonctions époxyde pour les formulations 5% PEGDE + 1% $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ (a) et 20% PEGDE + 1% $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ (b) à 140°C (pH=4,3)

Annexe 5 Évolution du pourcentage de fonctions époxydes dans les formulations en fonction du temps à 140°C

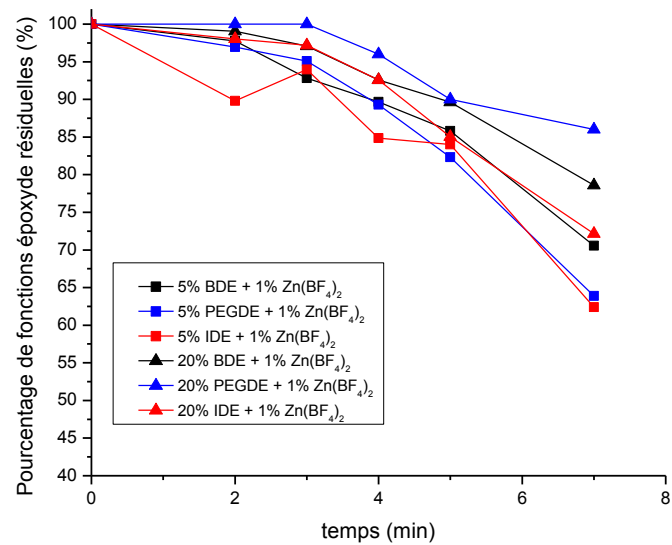


Figure 138 Évolution du pourcentage de fonctions époxyde résiduelles en fonction du temps de traitement pour les six formulations testées (à 140°C)

Annexe 6 Spectrométrie de masse (ESI-ToF) des échantillons GIE + PEG-OMe + Zn(BF₄)₂ + D₂O

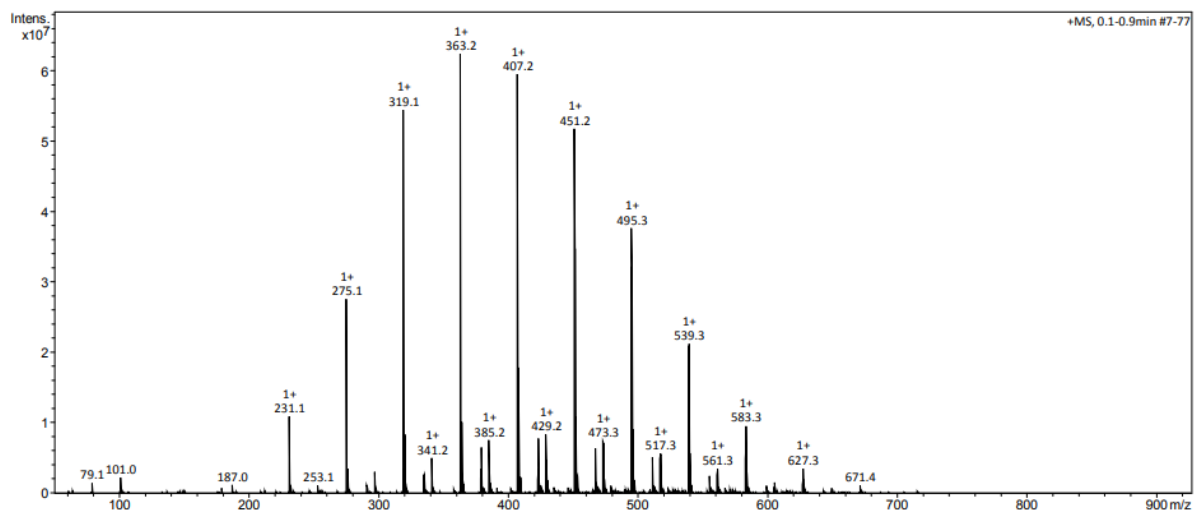


Figure 139 Spectre obtenu par analyse ESI-ToF de la formulation « GIE + PEG-OMe + Zn(BF₄)₂ + 50% D₂O » après traitement thermique (120°C, 5min) (DMSO)

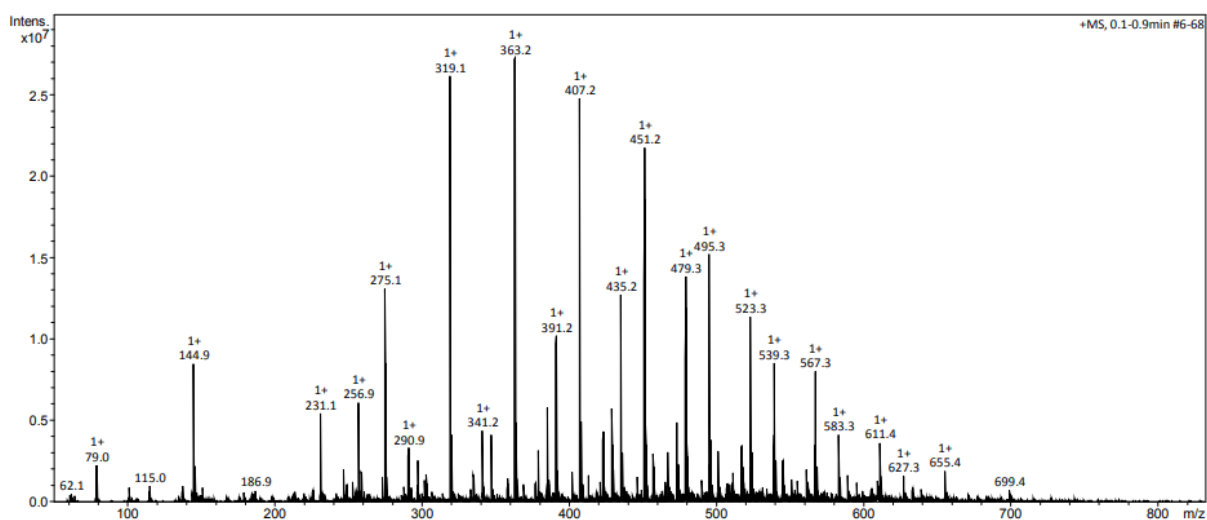


Figure 140 Spectre obtenu par analyse ESI-ToF de la formulation « GIE + PEG-OMe + Zn(BF₄)₂ + 10% D₂O » après traitement thermique (120°C, 5min) (DMSO)

Annexe 7 Spectrométrie de masse (ESI-ToF) du MG

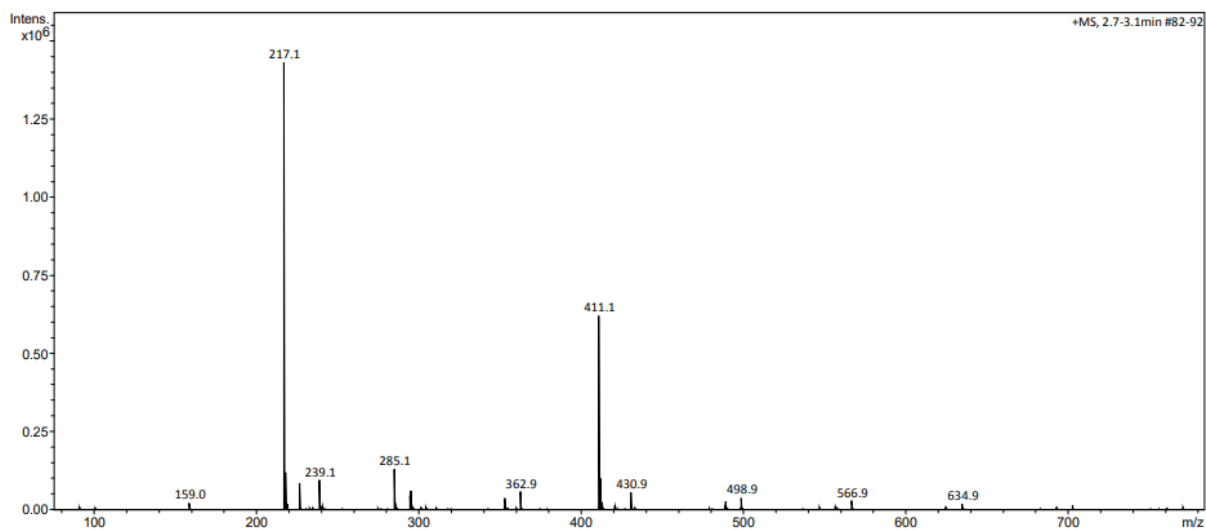


Figure 141 Spectre obtenu par analyse ESI-ToF du MG (DMSO)

Annexe 8 Spectres RAMAN issus de l'usage de nouveaux catalyseurs

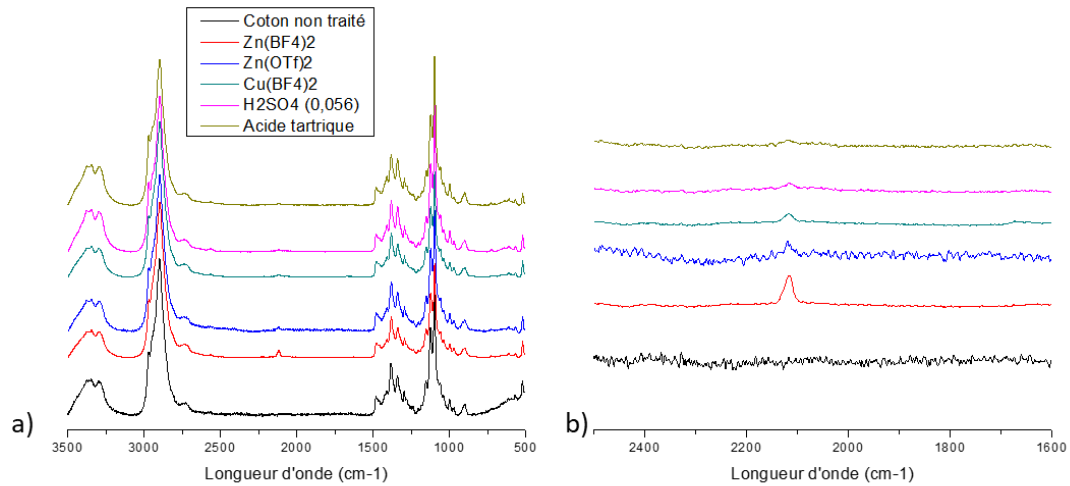


Figure 142 Comparaison des spectrogrammes RAMAN des échantillons modifiés par le GPE en présence de $Zn(BF_4)_2$, $Zn(OTf)_2$, $Cu(BF_4)_2$, H_2SO_4 ($c=0,056\text{mol/L}$) de l'acide citrique avec celui du coton non traité (a)), zoom de cette comparaison entre 2500 et 1600cm^{-1}

Annexe 9 Comparaison des spectres IRTF des substrats traités par les formulations époxydes en deux points

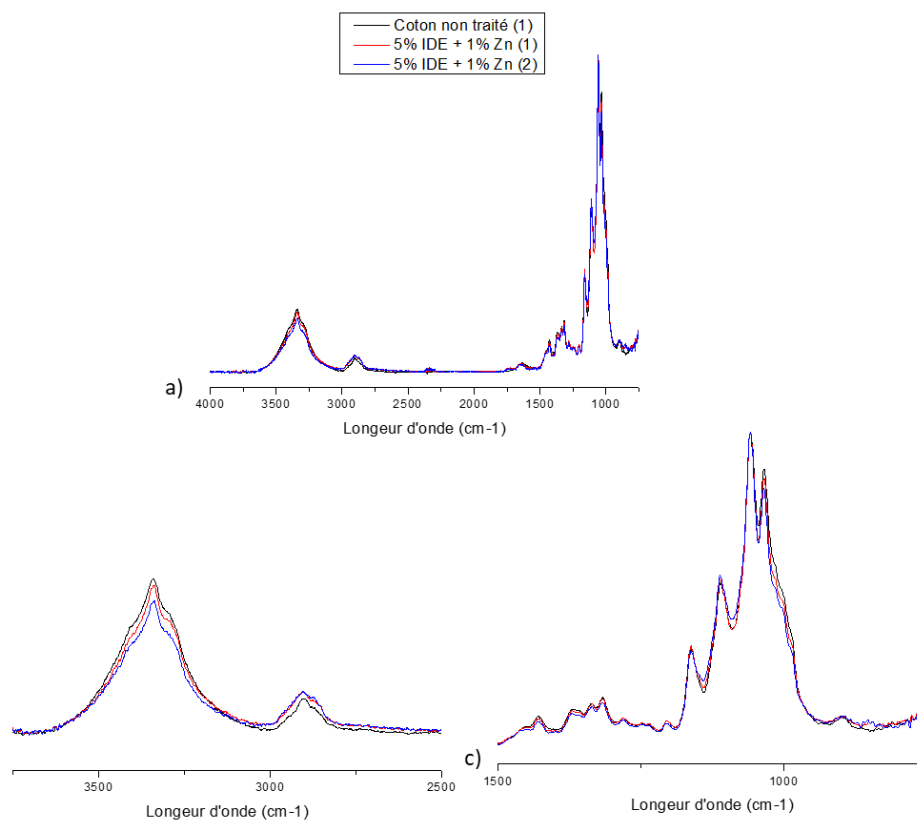


Figure 143 a) Comparaison des spectres IRTF du coton non traité et traité par la formulation 5% IDE + 1% Zn analysé en deux points b) zoom des spectres entre 3750 et 2500 cm^{-1} , c) zoom des spectres entre 1500 et 700 cm^{-1}

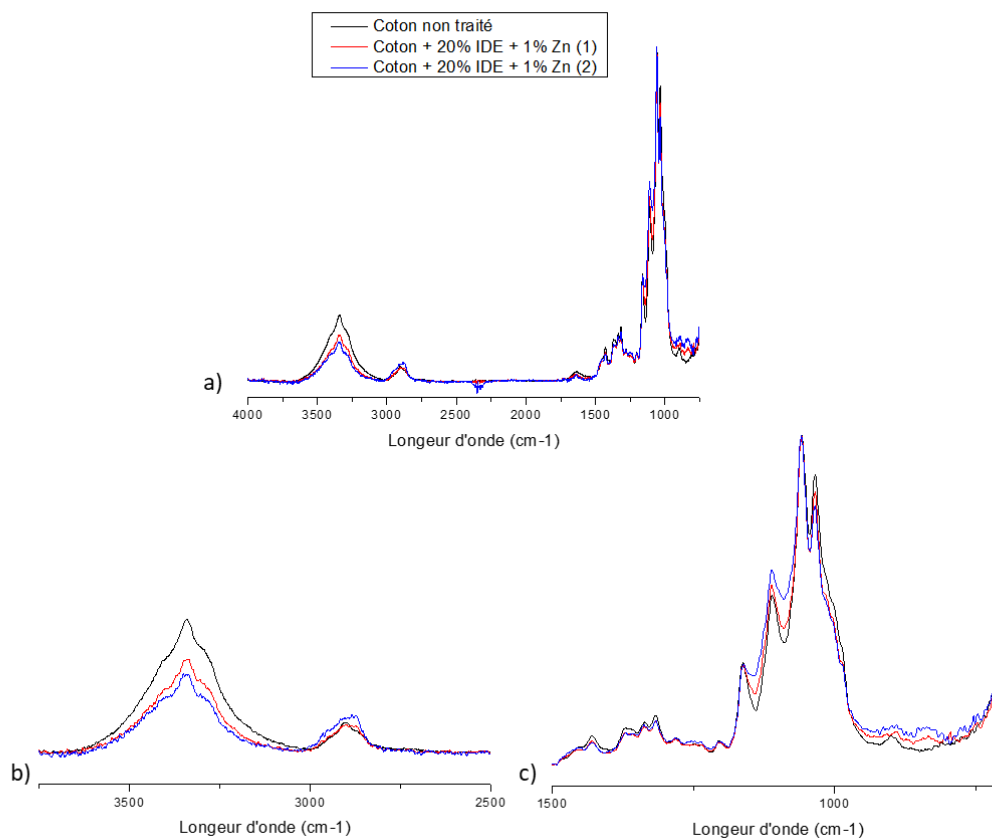


Figure 144 a) Comparaison des spectres IRTF du coton non traité et traité par la formulation 20% IDE + 1% Zn analysé en deux points b) zoom des spectres entre 3750 et 2500 cm^{-1} , c) zoom des spectres entre 1500 et 700 cm^{-1}

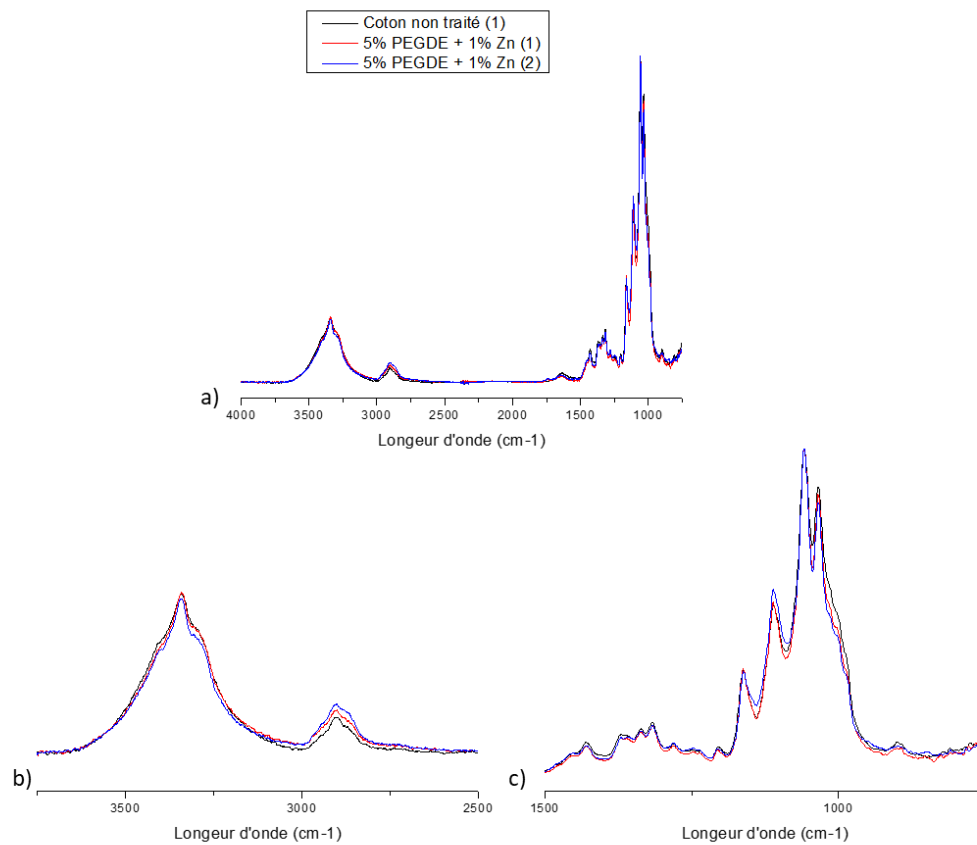


Figure 145 a) Comparaison des spectres IRTF du coton non traité et traité par la formulation 5% PEGDE + 1% Zn analysé en deux points b) zoom des spectres entre 3750 et 2500 cm^{-1} , c) zoom des spectres entre 1500 et 700 cm^{-1}

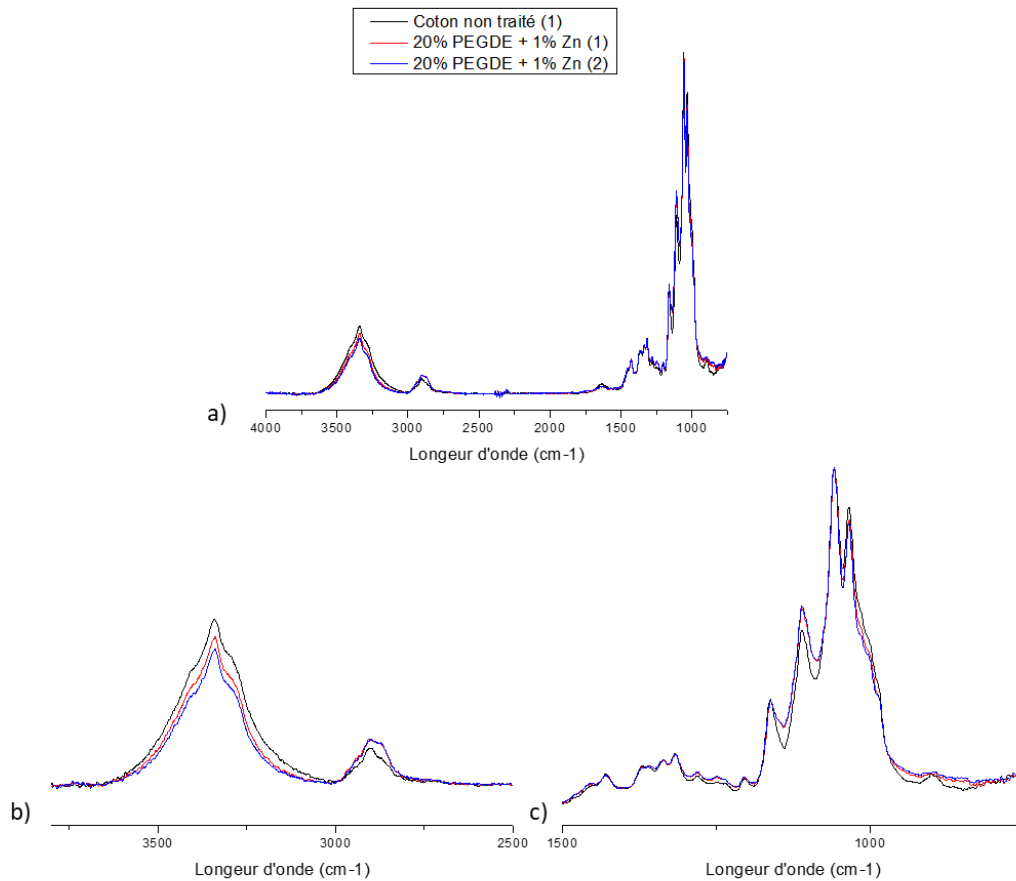


Figure 146 a) Comparaison des spectres IRTF du coton non traité et traité par la formulation 20% PEGDE + 1% Zn analysé en deux points b) zoom des spectres entre 3750 et 2500 cm^{-1} , c) zoom des spectres entre 1500 et 700 cm^{-1}

Annexe 10 Évolution des propriétés mécaniques des substrats traités par les formulations PEGDE dans le sens trame

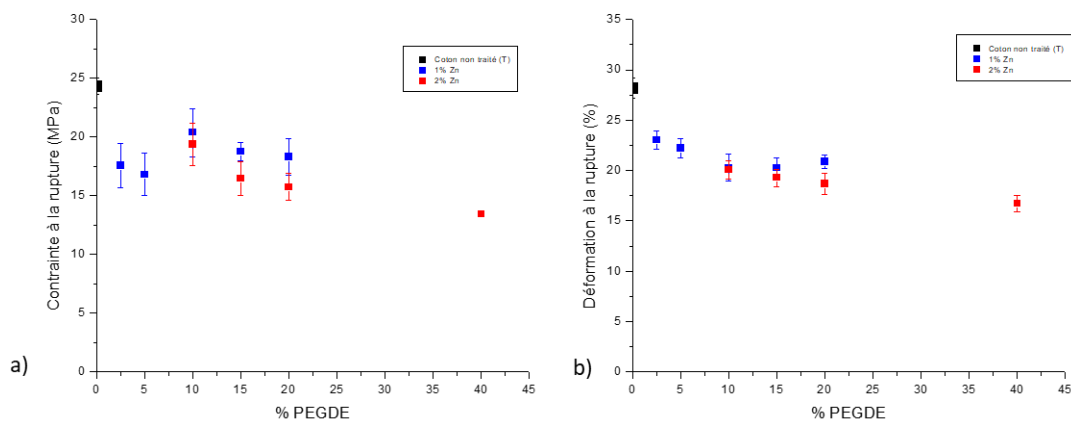


Figure 147 Influence du pourcentage de PEGDE introduit dans la formulation sur la contrainte(a) et la déformation (b) à la rupture pour différentes concentrations en Zn (1% en bleu et 2% en rouge) dans le sens trame.

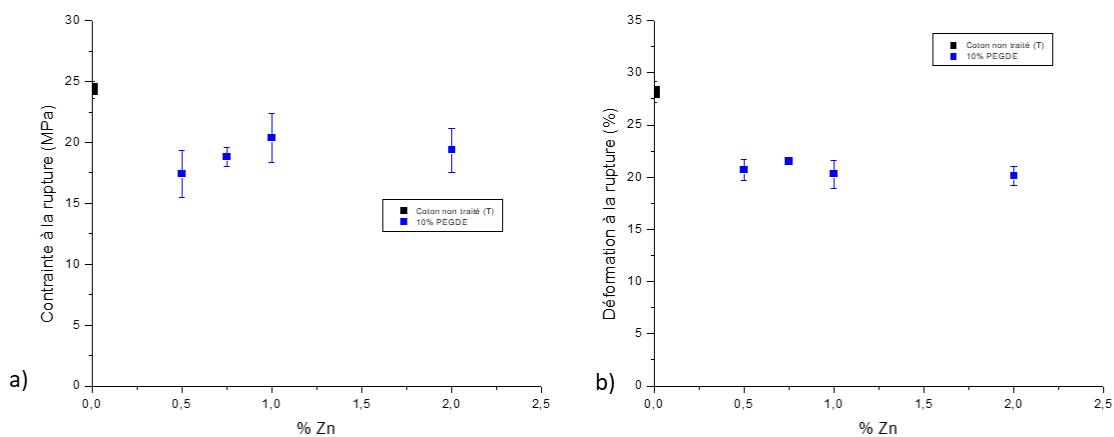


Figure 148 Influence du pourcentage de Zn introduit dans la formulation sur la contrainte(a) et la déformation (b) à la rupture pour les formulations à 10% PEGDE dans le sens trame.

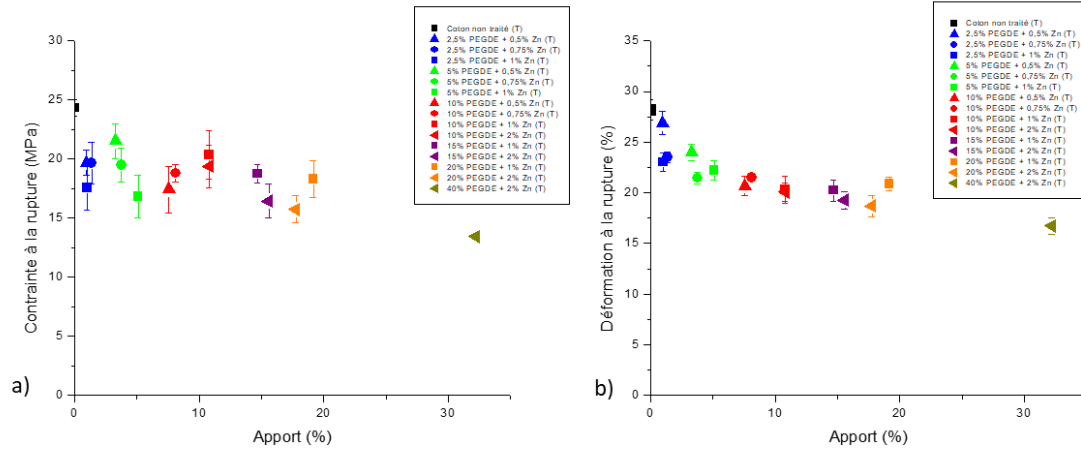


Figure 149 Influence de l'apport en matière sur la contrainte (a) et la déformation (b) à la rupture dans le cas de l'application de formulations à base de PEGDE dans le sens trame

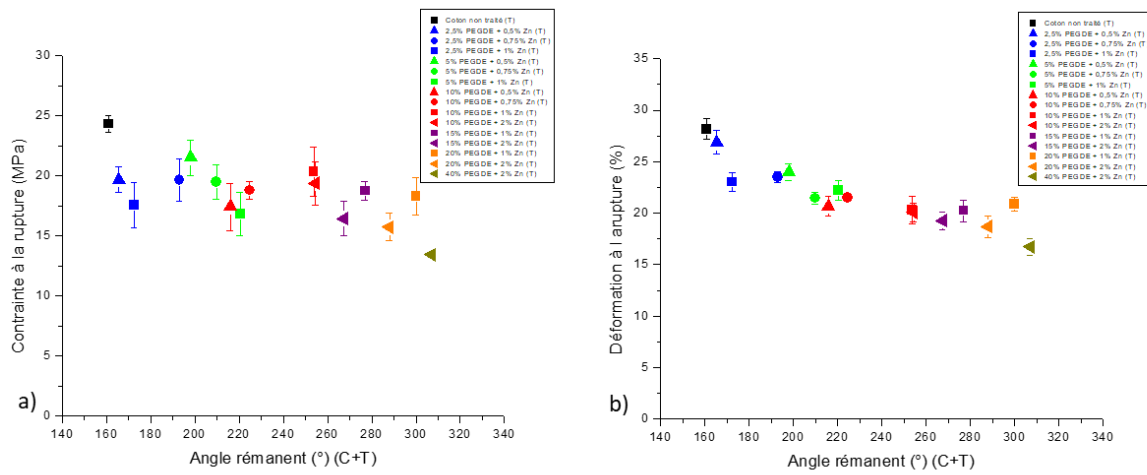


Figure 150 Influence de la somme d'angles rémanents sur la contrainte (a) et la déformation (b) à la rupture dans le cas de l'application de formulations à base de PEGDE dans le sens trame

Annexe 11 Évolution des propriétés mécaniques des substrats traités par les formulations IDE dans le sens trame

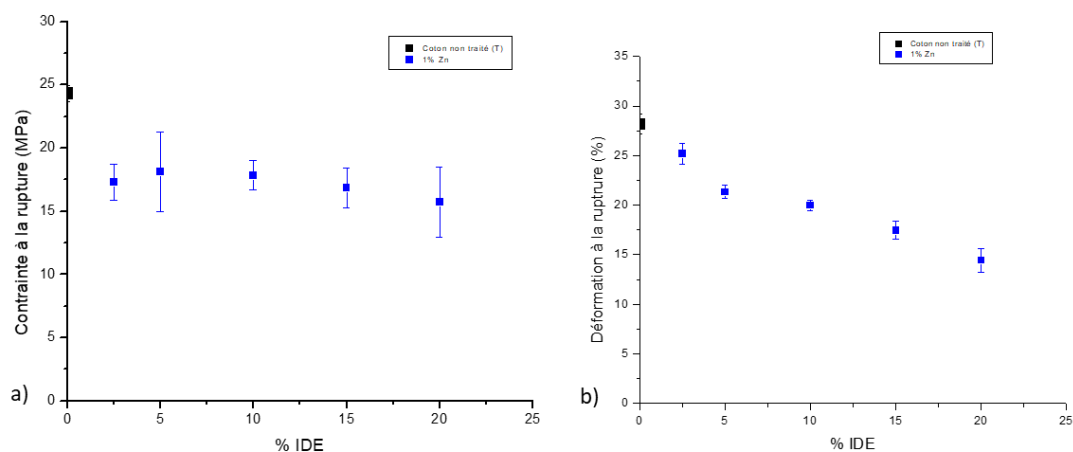


Figure 151 Influence du pourcentage d'IDE introduit dans la formulation sur la contrainte(a) et la déformation (b) à la rupture pour une concentration en Zn de 1% dans le sens trame

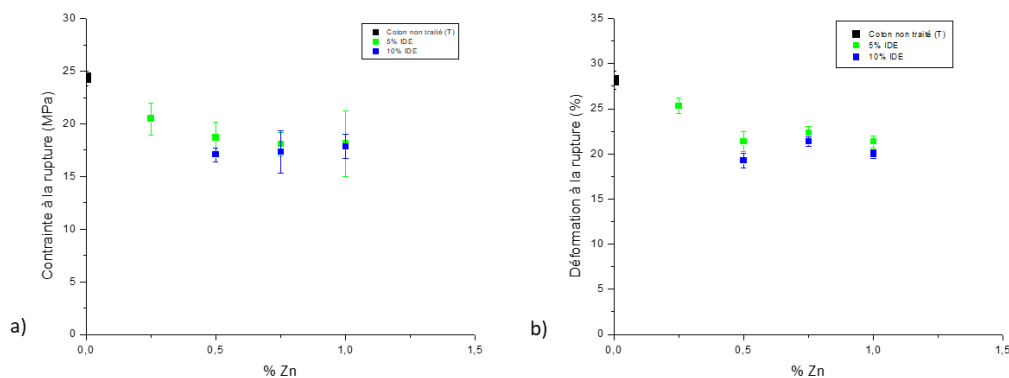


Figure 152 Influence du pourcentage de Zn introduit dans la formulation sur la contrainte(a) et la déformation (b) à la rupture pour différents pourcentages en IDE (5% en vert et 10% en bleu) dans le sens trame

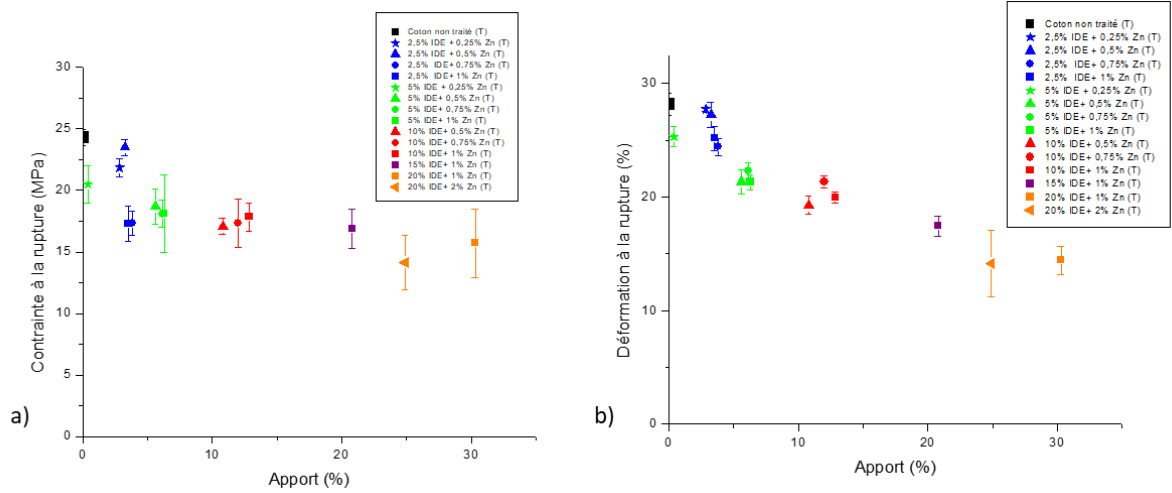


Figure 153 Influence de l'apport en matière sur la contrainte (a) et la déformation (b) à la rupture dans le cas de l'application de formulations à base d'IDE dans le sens trame

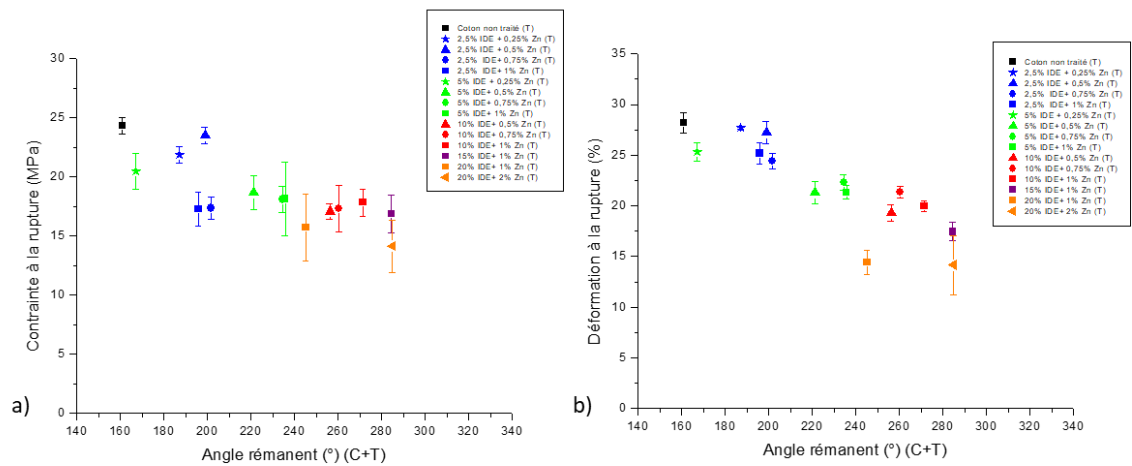


Figure 154 Influence de la somme d'angles rémanents sur la contrainte (a) et la déformation (b) à la rupture dans le cas de l'application de formulations à base d'IDE dans le sens trame

Annexe 12 Évolution des propriétés mécaniques des tissus traités par les formulations époxydes et industrielles (avec ou sans additifs) en fonction des étapes de rinçage/lavage (scale-up IFTH)

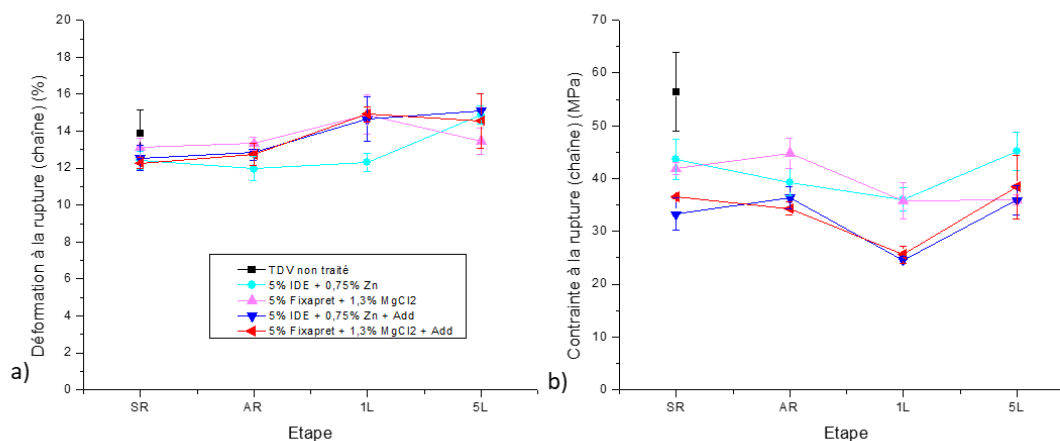


Figure 155 Évolution de la déformation (a) et la contrainte (b) à la rupture (sens chaîne) en fonction des étapes de rinçage/lavage appliquées tissus modifiés par les différentes formulations expérimentées

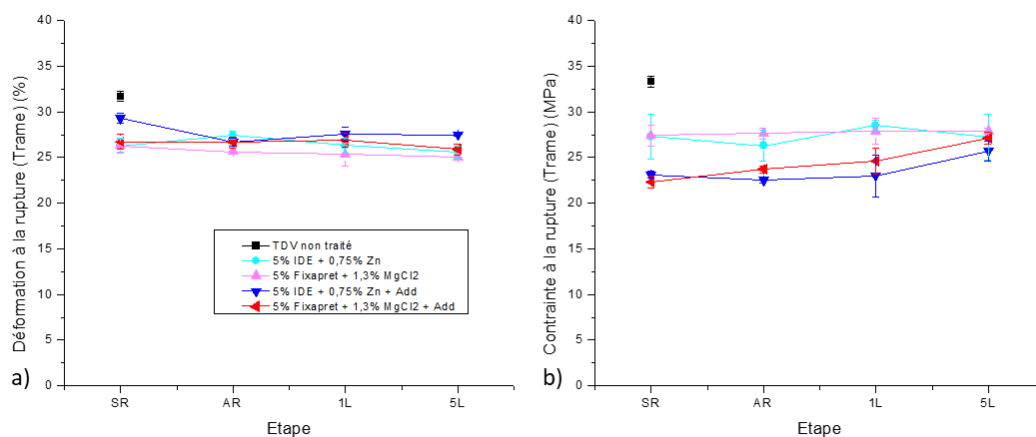


Figure 156 Évolution de la déformation (a) et la contrainte (b) à la rupture (sens trame) en fonction des étapes de rinçage/lavage appliquées tissus modifiés par les différentes formulations expérimentées

Annexe 13 Comparaison des propriétés des tissus traités par la formulation époxyde à moyenne échelle (IFTH) et à grande échelle (TDV)

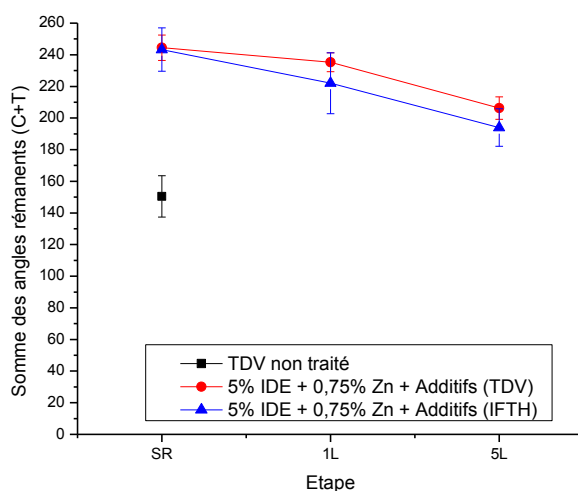


Figure 157 Comparaison de la somme des angles rémanents des tissus traités à moyenne échelle (IFTH) et à grande échelle (TDV) en fonction du nombre de lavage

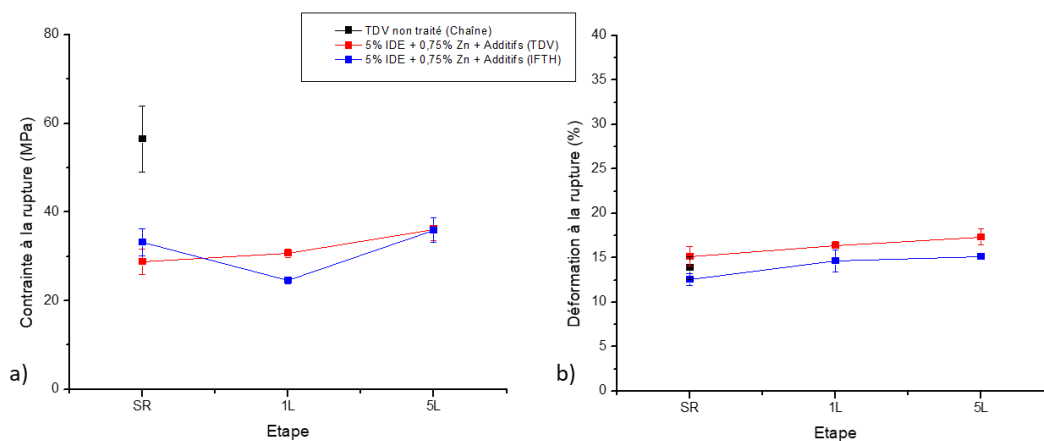


Figure 158 Comparaison de la contrainte (a) et la déformation (b) à la rupture (dans le sens chaîne) des tissus traités à moyenne échelle (IFTH) et à grande échelle (TDV) en fonction du nombre de lavage

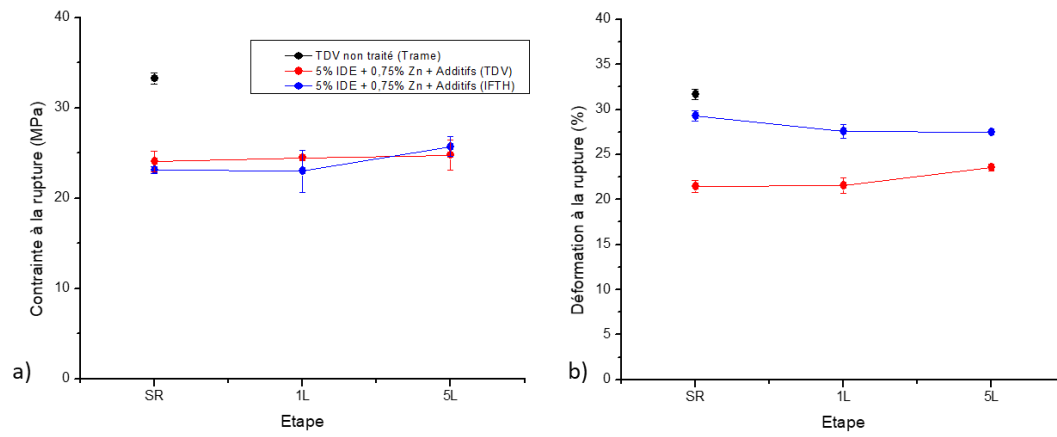


Figure 159 Comparaison de la contrainte (a) et la déformation (b) à la rupture (dans le sens trame) des tissus traités à moyenne échelle (IFTH) et à grande échelle (TDV) en fonction du nombre de lavage

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : LANDA

DATE de SOUTENANCE : 22/07/2019

Prénoms : Matthieu

TITRE : Développement d'un traitement textile alternatif à base de composés époxyde: Compréhension des réactions en jeu

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 06FJŠYÖÖ01 G

Ecole doctorale : ED34 – Matériaux de Lyon

Spécialité : Chimie des polymères

RESUME : Ce travail de thèse est consacré au développement de formulations aqueuses époxyde pouvant être utilisées comme traitement textile « easy-care » sur substrat cellulosique. Ce traitement consiste en l'amélioration des propriétés défroissables et de la stabilité dimensionnelle. Les propriétés « easy-care » sont apportées par des formulations réactives pouvant réticuler chimiquement les microfibrilles de cellulose (via les fonctions hydroxyle). Les formulations, développées lors de ces travaux de thèse, ont pour objectif de substituer celles utilisées actuellement car elles libèrent du formaldéhyde (produit CMR).

Après une étude bibliographique des alternatives aux dérivés formaldéhyde, l'utilisation de dérivés époxyde en présence d'un catalyseur acide (acide de Lewis : le tétrafluoroborate de zinc) a été sélectionnée comme stratégie principale. Différentes réactions peuvent subvenir lors du traitement d'un substrat cellulosique par ce type de formulation :

- La réticulation des chaînes de cellulose par étherification (souhaitée pour notre application)
- L'hydrolyse acide des fonctions époxyde
- L'oligomérisation cationique des dérivés époxyde

Les deux dernières réactions ont un impact néfaste sur la réactivité de la formulation.

Tout d'abord, nous avons souhaité contribuer à une meilleure compréhension du milieu réactionnel « époxyde + alcool + eau + catalyseur », peu étudié dans la littérature, à travers différentes réactions modèles. L'étherification d'alcool par des dérivés époxyde a notamment été vérifiée.

Des formulations, se différenciant par la quantité de catalyseur, la quantité de dérivés époxyde et la nature de l'époxyde, ont été appliquées à l'échelle laboratoire sur un substrat textile modèle (100% coton). Le greffage du dérivé époxyde a été mis en évidence par XPS et IRTF-ATR. L'impact du traitement sur les propriétés défroissables et mécaniques a été évaluée.

Une formulation époxyde a été sélectionnée, puis appliquée à un substrat industriel à l'échelle pilote afin de comparer les propriétés obtenues à celles d'un tissu référence

MOTS-CLÉS : Traitement textile « easy-care », cellulose, fonctionnalisation de polysaccharide, étude de réactions modèles, chimie des époxyde, polymérisation cationique, essais pré-industriels, substitution de dérivés formaldéhyde

Laboratoire (s) de recherche : Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) (UMR 5223)

Directeur de thèse:

FLEURY Etienne
CHARLOT Aurélia
BERNARD Julien

Président de jury :

GRELIER Stéphane

Composition du jury :

JONQUIERES Anne
DUFRESNES Alain