



HAL
open science

Fonctionnalisation antibactérienne de structures textiles filtrantes en nontissés

Gwladys Bénistant

► **To cite this version:**

Gwladys Bénistant. Fonctionnalisation antibactérienne de structures textiles filtrantes en nontissés. Physique [physics]. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2010. Français. NNT : 2010VALE0051 . tel-03011817

HAL Id: tel-03011817

<https://uphf.hal.science/tel-03011817>

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.



Université Lille Nord de France



N° d'ordre :



THÈSE DE DOCTORAT

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE VALENCIENNES
ET DU HAINAUT-CAMBRESIS

DISCIPLINE : Sciences des matériaux

par

Gwladys BÉNISTANT

Fonctionnalisation antibactérienne de structures textiles

filtrantes en nontissés

Soutenue le 16 Décembre 2010 devant la Commission d'Examen

Prof. **Lan TIGHZERT**
Dr. **Bernard DESPAX**
Prof. **Anne LERICHE**
Prof. **Alain PERICHAUD**
Prof. **Anne PERWUELZ**
Prof. **Christine CAMPAGNE**

GRESPI, ESIEC, Reims
CNRS, LAPLACE, Toulouse
LMP, Université de Valenciennes
CATALYSE, Université de Marseille
ENSAIT, GEMTEX, Roubaix
ENSAIT, GEMTEX, Roubaix

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

A mes parents

REMERCIEMENTS

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a été réalisé à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT) dirigée par le Professeur Xavier FLAMBARD, au sein du Laboratoire Génie et Matériaux TEXTiles (GEMTEX) dirigé successivement par les Professeurs Eric DEVAUX et Vladan KONCAR. Je leur exprime ma très vive gratitude pour m'avoir accueilli au sein de leur établissement.

Cette thèse est le résultat d'une collaboration entre partenaires universitaires et industriels. Je remercie de ce fait les instances institutionnelles et financières, notamment le pôle de compétitivité Up-Tex qui a labellisé le projet, mais surtout le FEDER et la Région Nord-Pas-de-Calais pour le financement de ce projet.

Je tiens à remercier Madame Lan TIGHZERT, Professeur à l'Ecole Supérieure d'Ingénieurs en Emballage et Conditionnement (ESIEC) à Reims et directrice du GRESPI/LEMPE, et Monsieur Bernard DESPAX, directeur du Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE) de Toulouse, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail et tout l'intérêt qu'ils y auront porté.

Je remercie également Madame Anne LERICHE, Professeur à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis (UVHC) et directrice du Laboratoire des Matériaux et Procédés (LMP) à Maubeuge et Monsieur Alain PERICHAUD, Professeur de l'Université d'Aix Marseille et Directeur scientifique de la société Catalyse, pour leur participation en tant qu'examineurs et l'honneur qu'ils me font de participer à ce jury. Un merci tout particulier à Monsieur PERICHAUD pour ses encouragements et sa bonne humeur communicative.

Je tiens ensuite à exprimer toute ma reconnaissance et à remercier très chaleureusement Madame Anne PERWUELZ, Professeur des Universités à l'ENSAIT et directrice de cette thèse, pour la confiance qu'elle m'a accordée tout au long de ce travail, ainsi que pour son encadrement et à sa rigueur scientifique tout au long de ces trois années.

Je remercie également Madame Christine CAMPAGNE, Professeur des Universités à l'ENSAIT et co-encadrante de ce travail de thèse, pour sa sympathie, sa disponibilité et son enthousiasme de chaque instant, ses idées et conseils avisés, ainsi que pour ses précieux encouragements. Je souhaite les remercier de m'avoir fait profiter de leurs connaissances dans le domaine des polymères et de la science des matériaux.

Cette thèse faisant partie d'un projet interdisciplinaire, au croisement de plusieurs domaines scientifiques, de nombreuses collaborations ont été initiées au cours de ces trois années et constituent une richesse majeure de ce travail. Ces échanges m'ont beaucoup appris, incontestablement sur un plan technique et méthodologique, mais également au niveau d'une prise de recul et d'une ouverture scientifique. J'adresse donc mes remerciements à tous les membres du consortium du projet pour les échanges très instructifs qui se sont produits lors de nos réunions. Notamment l'équipe de Groupe de Recherche sur les Biomatériaux (GRB) de l'Université de Lille 2, et en particulier Messieurs Frédéric Hartmut HILDEBRANDT et Nicolas BLANCHEMAIN et Mesdames Feng CHAI et Annie LEFEBVRE pour leur gentillesse et les nombreuses analyses biologiques et microbiologiques, Madame Laetitia DELAETER de la société MACOPHARMA pour les nombreux échantillons de nontissés en poly(propylène), Madame Carole BOLOT et Monsieur Gaëtan RAUWEL des Laboratoires ANIOS pour la caractérisation analytique des eaux de rinçage et Madame Françoise DURAND de la même société pour ses analyses microbiologiques.

Je tiens également à remercier Monsieur Léon GENGEMBRE et Madame Anne-Sophie MAMEDE, de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide de l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1 (USTL), pour la réalisation et l'interprétation des analyses XPS.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes. Que me pardonnent celles que j'oublie ici, mais j'adresse une pensée particulière à Monsieur Christian CATEL, technicien à l'ENSAIT, qui, par sa grande expérience, m'a grandement aidé pendant ces années. Je lui exprime toute mon amitié et ma profonde sympathie. La liste ne serait pas complète sans remercier l'ensemble des enseignants/chercheurs, ingénieurs d'études, techniciens, et agents de l'ENSAIT et du GEMTEX pour leur accueil, leur bonne humeur et leur contribution au bon déroulement de mon travail de recherche, et avec qui j'ai passé d'agréables moments.

Mes remerciements vont également aux stagiaires qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail : Alexandre Louart, Stéphanie Aro, Guilhem Lafaye, Jianhua Ran et Guillaume Lopez.

Je voudrais également remercier tous les doctorants (passés et présents) du GEMTEX pour leur sympathie, l'ambiance unique et agréable. Je remercie donc plus particulièrement : Claire Grzelakowski, Sandrine Dewez, Aurélie Cayla, Audrey Manso, Stojanka Petrusic, Frédéric Leroux, Julien Payen, Ines Boufateh, Ahmed Kerkeni, Awa Doumbia, Marion Amiot, Vanessa Pasquet, Ludivine Meunier, Marie de Saxce, Xuyuan Tao, François Rault, Gauthier Bedek, Cédric Cochrane, Carole Aubry, Mohamed Dimassi, Walid Jerbi, Yijun Zhu, Xiaoguang Deng, Gaurav Agarval, Rhadia Abdjelil, Jalloul Elferhi, Senem Kursun, Marie Lefebvre, Nizar Didane, Jean-Vincent Risicato, Benjamin Provost, Ayham Alruhban, Munir Ashraf, Ahmed Hammouda, Brahim Laouisset, Olfa Ezzar, Zhebin Xue, ...

Enfin, un grand merci à mes parents, famille et amis pour m'avoir soutenue (et supportée) lors des hauts et des bas inhérents à la thèse, et plus particulièrement lors de la période de rédaction, pour m'avoir encouragée tout au long de cette thèse, et me redonner le courage dont j'avais besoin dans les moments difficiles et les périodes de doute. Une dernière pensée pour Alain qui de près comme de loin a su jouer de sa patience pour m'apaiser et me motiver tout au long de ces trois années.

SOMMAIRE

GLOSSAIRE.....	1
INTRODUCTION GENERALE.....	4
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I. GENERALITES ET DEFINITIONS : FILTRATION MICROBIENNE ET AGENTS ANTIBACTERIENS	8
I.1. Filtration microbienne.....	8
I.1.1. Définitions : bactéries et bioaérosols	8
I.1.2. Filtration microbienne : mécanisme de filtration de l'air et différents types de filtres existants sur le marché actuel.....	14
I.1.3. Les textiles filtrants.....	15
I.2. Principaux agents antibactériens ou biocides : Définitions et modes d'action	17
I.2.1. Les agents antibactériens : Définition et quelques exemples utilisés dans le domaine textile	18
I.2.2. Modes d'action général des agents antibactériens	19
I.3. Les sels et composés d'ammonium quaternaires.....	20
I.3.1. Généralités	20
I.3.2. Propriétés antibactériennes et mode d'action.....	22
I.3.3. Quelques exemples : le chlorure de benzalkonium (CBA) et le chlorure de didécyl diméthyl-ammonium (CDDMA)	23
I.4. Evaluations qualitatives et quantitatives de l'efficacité antibactérienne	26
II. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE SURFACES	28
II.1. Théorie du mouillage	28
II.1.1. Tension de surface	28
II.1.2. Mouillage.....	29
II.2. Potentiel zêta.....	33
II.2.1. Théorie.....	33
II.2.2. Paramètres influençant le potentiel zêta ξ	36
III. FONCTIONNALISATION ANTIBACTERIENNE DE STRUCTURES TEXTILES	42
III.1. Modes d'application des agents antibactériens sur textiles	42
III.1.1. Traitement en masse.....	44
III.1.2. Ajout par simple dépôt	44
III.1.3. Apprêtage au moyen d'un liant ou avec des polymères antibactériens.....	45
III.1.4. Greffage chimique.....	46
III.1.5. Microencapsulation	46
III.2. Influence du support	47
III.3. Influence du principe actif.....	48
III.4. Influence de la méthode d'application.....	49
III.5 Conclusion	50
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	51

CHAPITRE II : MATERIAUX, PROCEDES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION..... 65

I. INTRODUCTION.....	66
II. MATERIAUX.....	67
II.1. Structures textiles nontissées.....	67
II.1.1. Support nontissé en poly(propylène).....	68
II.1.2. Support nontissé en poly(éthylène téréphtalate).....	73
II.2. Matières actives.....	76
II.2.1. Molécules de type ammonium quaternaire.....	76
II.2.1. Polymères fonctionnels.....	79
III. PROCEDES DE FONCTIONNALISATION.....	83
III.1. Pré-activation de surface par plasma atmosphérique.....	83
III.1.1. Présentation de la technologie et de la machine plasma utilisées.....	83
III.1.2. Caractérisation de surface du traitement plasma par spectroscopie à photoélectrons X (X.P.S).....	84
III.2. Application des substances actives par foulardage.....	85
III.3. Procédure de lavage.....	86
IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES SUPPORTS FONCTIONNALISES.....	87
IV.1. Caractérisations physico-chimiques.....	87
IV.1.1. Mouillage.....	87
IV.1.2. Perméabilité à l'air.....	90
IV.1.3. Mesures du potentiel zêta des structures textiles nontissées.....	91
IV.2. Evaluations biologiques et microbiologiques.....	95
IV.2.1. Biologiques.....	95
IV.2.1. Microbiologiques (GRB, ANIOS).....	100
IV.3. Récapitulatif des caractérisations sur supports nontissés traités.....	102
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	104

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE..... 106

A. FONCTIONNALISATION ANTIBACTERIENNE DE NONTISSES EN PP.....	107
I. FONCTIONNALISATION DE NONTISSES EN PP A PARTIR DE MOLECULES DE TYPE AMMONIUM QUATERNAIRE.....	107
I.1. Application par foulardage.....	107
I.1.1. Formulation du bain.....	107
I.1.2. Procédé de foulardage.....	107
I.2. Optimisation de la procédure de lavage.....	108
I.2.1. Analyse des eaux de lavage.....	108
I.2.2. Détermination des quantités résiduelles sur supports fonctionnalisés.....	109
I.3. Caractérisations biologiques et microbiologiques.....	112
I.3.1. Evaluation biologique : Détermination de la cytotoxicité sur supports fonctionnalisés (Vitalité cellulaire).....	112
I.3.2. Evaluations microbiologiques : Diffusion sur gélose et efficacité antibactérienne.....	113
I.4. Conclusions.....	116
II. OPTIMISATION DE LA FONCTIONNALISATION SUR NONTISSES EN PP.....	117
II.1. Formulation du bain de foulardage.....	117
II.1.1. Molécules d'ammonium quaternaire avec liant.....	117
II.1.2. Polymères fonctionnels sans liant.....	117
II.2. Application par foulardage et procédure de lavage – Caractérisations.....	117
II.2.1. Analyse des eaux de lavage – Quantité de quats restant physisorbés.....	118
II.2.2. Discussion - Bilan.....	121
II.3. Caractérisations physico-chimiques.....	121
II.3.1. Mouillabilité.....	122
II.3.2. Potentiel zêta.....	123
II.4. Caractérisations biologiques et microbiologiques.....	129
II.4.1. Evaluation biologique : Détermination de la cytotoxicité sur supports fonctionnalisés (Vitalité cellulaire).....	129
II.4.2. Evaluations microbiologiques : Diffusion sur gélose et Efficacité antibactérienne.....	131
II.4.3. Discussion.....	133

B. FONCTIONNALISATION ANTIBACTERIENNE DE NONTISSES EN PET	135
I. PRE-ACTIVATION DE SURFACE PAR PLASMA ATMOSPHERIQUE SOUS AIR	135
II. APPLICATION PAR FOULARDAGE.....	138
II.1. <i>Formulation du bain</i>	139
II.2. <i>Analyse des eaux de lavage – Quantité de quats restant physisorbés</i>	139
II.2.1. Bain de formulation à base d'AQ1 avec liant.....	139
II.2.1. Bain de formulation à base de P1 ou Px, sans liant.....	140
II.3. <i>Caractérisations physico-chimiques</i>	141
II.3.1. Mouillabilité	141
II.3.2. Potentiel zêta.....	142
II.4. <i>Caractérisations biologiques et microbiologiques</i>	145
II.4.1. Evaluation biologique : Détermination de la cytotoxicité sur supports fonctionnalisés (Vitalité cellulaire).....	145
II.4.2. Evaluations microbiologiques : Diffusion sur gélose et Efficacité antibactérienne.....	146
II.5. <i>Bilan sur la fonctionnalisation sur supports en PET</i>	148
C. CARACTERISATION PHYSIQUE DES NONTISSES FONCTIONNALISES.....	149
I. PERMEABILITE A L'AIR DES SUPPORTS NONTISSES FONCTIONNALISES	149
I.1. <i>Perméabilité à l'air sur PP</i>	149
I.2. <i>Perméabilité à l'air sur PET</i>	151
I.3. <i>Perméabilité à l'air : essais complémentaires</i>	153
II. CONCLUSION	155
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	104
 CONCLUSION GENERALE.....	 158

GLOSSAIRE

Agent antibactérien : sous ce terme sont regroupées différentes molécules d'origine biologique, hémisynthétique (ie par transformation d'une molécule naturelle pour en faire un composé chimique nouveau) ou de synthèse. Leur utilisation pour la thérapie des infections bactériennes (antibiotiques) ou encore pour la désinfection des matériels et milieux inertes (antiseptiques et désinfectants) est directement reliée à leur toxicité plus ou moins sélective (c'est-à-dire toxique pour certains microorganismes mais non pour d'autres).

Antibiotiques : substances antimicrobiennes d'origine biologique destinées à agir sur les microorganismes indésirables principalement chez les humains. La majorité des antibiotiques actuels sont de nature synthétique ou semi synthétique. Leur action létale et sélective en fait des médicaments des infections systémiques [BLO 77].

Antiseptie : opération, au résultat momentané, permettant au niveau des tissus vivants (ex : peau), dans la limite de leur tolérance, d'éliminer ou de tuer les microorganismes et/ou d'inactiver les virus, en fonction des objectifs fixés. *Le résultat de l'opération est limité aux microorganismes présents au moment de l'opération* [NF T 72-101].

Antiseptique : produit ou procédé utilisé pour l'antiseptie dans des conditions définies. *Si le produit ou le procédé est sélectif, ceci doit être précisé* [NF T 72-101]. Agents antimicrobiens chimiques dont la toxicité est brutale et peu sélective vis-à-vis des cellules eucaryotes et procaryotes, leur emploi est limité à un usage externe *in vivo*.

Concentration Minimale Bactéricide (CMB) : plus faible concentration du composé antimicrobien engendrant 5 réductions décimales d'une population initiale de 10^8 UFC/mL en 5 minutes à 20°C [AFNOR norme T72-152 ou NF-EN 1040]. Cette mesure permet donc de connaître le spectre d'activité des agents antimicrobiens afin de pouvoir les sélectionner en fonction de l'usage souhaité et du microorganisme à éliminer.

Concentration Minimale Inhibitrice (CMI) : plus faible concentration du produit antimicrobien inhibant totalement en 18 ou 24 heures la multiplication des microorganismes [JOL 95].

Concentration Minimale Létale (CML) : plus faible concentration du produit antimicrobien capable de détruire un certain nombre de cellules microbiennes dans un temps déterminé [JOL 95]. La CML est définie pour chaque microorganisme.

Désinfection : opération, au résultat momentané, permettant d'éliminer ou de tuer les microorganismes et/ou d'inactiver les virus indésirables portés par des milieux inertes contaminés, en fonction des objectifs fixés. *Le résultat de l'opération est limité aux microorganismes présents au moment de l'opération* [NF T 72-101].

Désinfectant : produit ou procédé utilisé pour la désinfection ou la décontamination dans des conditions définies. *Si le produit ou le procédé est sélectif, ceci doit être précisé* [NF T 72-101]. D'origine chimique et à action brutale et peu sélective, tout comme les antiseptiques, leur emploi est limité à la désinfection des surfaces inertes [DUV 89].

Lyse : désigne en biologie la destruction de l'intégrité physique de la membrane plasmique de cellules eucaryotes ou de bactéries par l'action d'un agent physique, chimique ou biologique et menant à la mort de la cellule.

Microbe : Le terme *microbe* est un terme générique et non scientifique visant les bactéries, levures, protozoaires, archaeas et virus, pathogènes ou non. Familièrement, le mot *microbe* désigne un **microorganisme** (le plus souvent une bactérie ou un virus) responsable d'une maladie.

Microorganisme : Un microorganisme ou micro-organisme ou microbe est un organisme vivant microscopique, c'est-à-dire qu'il est généralement invisible à l'œil nu et ne peut être observé qu'à l'aide d'un microscope. Il existe une grande variété de microorganismes, unicellulaires ou multicellulaires, tels que des champignons microscopiques (moisissures et levures) et leurs spores, des bactéries, des virus.

Pathogène : se dit d'organismes pouvant induire des modifications ou manifestations nuisibles chez un être vivant (communément appelées infections).

Résistance : D'après Joly et al. [JOL 95], une population microbienne est dite résistante à un produit antibactérien (antiseptique ou désinfectant) lorsque la CMB de ce produit vis-à-vis de la population considérée est significativement plus élevée que les CMB de ce produit vis-à-vis de la plupart des populations microbiennes. Deux types de résistance aux antimicrobiens peuvent alors être distingués : la résistance intrinsèque et la résistance acquise. On parle également de multirésistance si la population microbienne est résistante à au moins 3 agents antimicrobiens (par exemple, le *Staphylococcus aureus* résistant à la méticilline (SARM)).

Saprophytes ou commensaux : se dit d'organismes, pouvant vivre et se développer chez un être vivant sans entraîner de manifestations (au contraire des *pathogènes*). Les organismes *saprophytes* se nourrissent de matières mortes présentes dans l'environnement et participent à la dégradation des matières organiques de l'être vivant. Les organismes *commensaux* sont situés sur la peau et sur une grande partie des muqueuses.

Stérilisation : opération permettant de tuer ou d'éliminer les microorganismes portés par des milieux inertes contaminés, le résultat de l'opération, non limité à la durée de l'application, étant l'état de stérilité. La stérilité s'obtient par la chaleur sèche ou humide, les rayons ultraviolets (U.V.) et la diffusion de certains gaz.

Virus nus : absence de lipide externe. Résistants aux facteurs physico-chimiques (Ex : détergents, désinfectants). Ex : Entérovirus (Poliovirus), Virus de l'Hépatite A, Adénovirus, Rotavirus, ...

Virus enveloppés : couche lipidique externe provenant des systèmes membranaires de la cellule hôte ; l'enveloppe porte des glycoprotéines virales permettant la reconnaissance du récepteur à la surface de la cellule. Fragiles, ils sont transmis par contact rapproché ou par les produits biologiques (sang, sécrétions, tissus...) au sein desquels ils trouvent des conditions qui permettent le maintien de leur pouvoir infectieux. Ex : Virus Herpes Simplex, Virus de l'Immunodéficience Humaine, Virus de l'Hépatite C, Virus de l'Hépatite B, ...

INTRODUCTION GENERALE

La technologie nontissée qui a émergée après la seconde guerre mondiale profite d'une dynamique de développement très forte, appuyée par l'industrie, et ce notamment par l'apparition et le développement de nouveaux procédés de fabrication. Outre l'élaboration de structures filtrantes capables de retenir et détruire durablement des agents pathogènes, il convient également de proposer et de développer des solutions innovantes de fonctionnalisation des textiles permettant de prévenir le risque infectieux en réduisant les phénomènes d'aérobiocontamination (bioaérosols). De plus, ces nouvelles structures doivent respecter les diverses réglementations actuelles et futures. En tête des pathogènes incriminés se trouvent les bactéries commensales *E.Coli* et *S. aureus*, qui développent de plus en plus de résistance envers les antimicrobiens usuels.

Le développement de fibres antimicrobiennes passe par l'incorporation d'agents antibactériens soit dans la structure même de la fibre, soit à leur surface. Les particules filtrées, majoritairement comprises entre 0,1 et 1 μm , peuvent être plus particulièrement des aérosols d'origine biologique qui seront détruits au sein de la structure par l'intermédiaire de médias filtrants fonctionnalisés. En terme de fonctionnalisation, de nombreuses techniques existent actuellement et ont fait leur preuve. Parmi celles-ci figurent l'enduction des supports, l'imprégnation et le foulardage par une solution contenant un principe actif, la microencapsulation de molécules, le greffage par plasma... Les fonctionnalités conférées vont des propriétés d'hydrophilie aux propriétés retard au feu, voire antibactériennes.

Cette thèse fait partie d'un projet de recherche collaboratif avec des partenaires industriels (centre de recherche, entreprises) et institutionnels (écoles, universités) dans le cadre de la problématique de développement de nontissés filtrants à action antimicrobienne. Le laboratoire GEMTEX (GÉNIE et Matériaux TEXtiles) s'inscrit dans ce projet en tant qu'expert en matériaux textiles dans la réalisation de structures filtrantes nontissées fonctionnalisées. Un premier axe de recherche autour de la mise en œuvre de structures textiles pour la filtration de l'air a été développé dans la thèse de Julien Payen [PAY 09].

Un deuxième axe fait l'objet de cette thèse, où différentes structures ont été fonctionnalisées. Elles diffèrent soit par la nature du principe actif appliqué (ammoniums quaternaires en association avec un liant, ou polymères fonctionnels sans adjonction de liant), soit par la nature chimique et la structure du nontissé.

Ce rapport de thèse s'articule autour de trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à un état de l'art de la filtration microbienne de l'air par des médias fibreux nontissés et des divers agents antibactériens appliqués sur textiles (modes d'action et méthodes d'évaluation des propriétés antibactériennes). Le cas spécifique des sels et composés d'ammonium quaternaire sera abordé, et en particulier deux substances utilisées dans le cadre de cette étude seront détaillées, à savoir le chlorure de benzalkonium et le chlorure de didécyl diméthyl ammonium. La théorie des différentes techniques de caractérisations physico-chimiques utilisées pour évaluer les modifications de surface sera développée, et plus particulièrement les phénomènes de mouillage et la charge de surface estimée par mesures de potentiel zêta. Enfin, les méthodes usuelles employées pour conférer aux structures textiles une fonctionnalité antibactérienne seront présentées.

Le second chapitre s'intéresse plus particulièrement aux structures textiles nontissées, aux substances actives et à leur procédé d'application sur ces structures. Les méthodes de caractérisation des paramètres structurels (masse surfacique, épaisseur, compacité, ...), des propriétés physico-chimiques (mouillage, perméabilité à l'air, potentiel zêta), ou encore biologiques et microbiologiques seront abordées et illustrées par les résultats obtenus sur les différentes structures nontissées vierges étudiées.

Le troisième chapitre, constituant le cœur de cette étude, est divisé en trois parties. La première partie s'attardera plus particulièrement sur la fonctionnalisation antibactérienne, à partir de deux molécules de type ammonium quaternaire, de structures nontissées en poly(propylène). Les résultats expérimentaux obtenus permettront de se focaliser uniquement sur la structure nontissée en PP la plus appropriée, et ainsi d'optimiser la fonctionnalisation selon la nature du principe actif mis en jeu. La seconde partie, quant à elle, s'attèlera à l'étude de la fonctionnalisation sur structures nontissées en poly(éthylène téréphtalate). Dans un premier temps, nous avons étudié l'impact, l'efficacité et la répartition du principe actif sur les propriétés physico-chimiques, biologiques et microbiologiques. Dans un deuxième temps, les différentes structures fibreuses fonctionnalisées (en PP et en PET), seront caractérisées de manière physique par leur paramètre de perméabilité à l'air.

Le manuscrit se terminera par une conclusion générale rassemblant une synthèse des résultats et une présentation des perspectives à envisager lors d'études complémentaires.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités et Définitions : Filtration microbienne et agents antibactériens

Après avoir défini ce qu'est une bactérie, nous nous attarderons sur les différents moyens de réduire ou d'éliminer ces microorganismes d'une surface textile (filtration, utilisation d'agents antibactériens), et en particulier sur des structures nontissées.

I.1. Filtration microbienne

I.1.1. Définitions : bactéries et bioaérosols

a. Qu'est-ce qu'une bactérie ? Bactéries à Gram positif versus bactéries à Gram négatif

Les bactéries sont des microorganismes vivants unicellulaires procaryotes (sans noyau différencié ie pas de membrane nucléaire, sans mitochondries), avec une paroi cellulaire glucidique rigide formée de peptidoglycane (Figure I-1). Elles ont une taille moyenne variant de 0,5-2,0 μm de large et 2-6 μm de long, parfois beaucoup plus. Les bactéries se distinguent des autres microorganismes unicellulaires par leur architecture cellulaire et leur taille, et peuvent être classées sous trois formes de base, sphériques ou « coques » (cocci), cylindriques (bâtonnet ou « bacilles droits ») et hélicoïdales (« bacilles arqués »). Elles sont visibles soit par microscopie optique (vivantes) (microscopie en contraste de phase et à champ sombre, $\times 10^3$) ou après coloration (mortes), et par microscope électronique à transmission ou à balayage (détails structurels, $\times 10^6$).

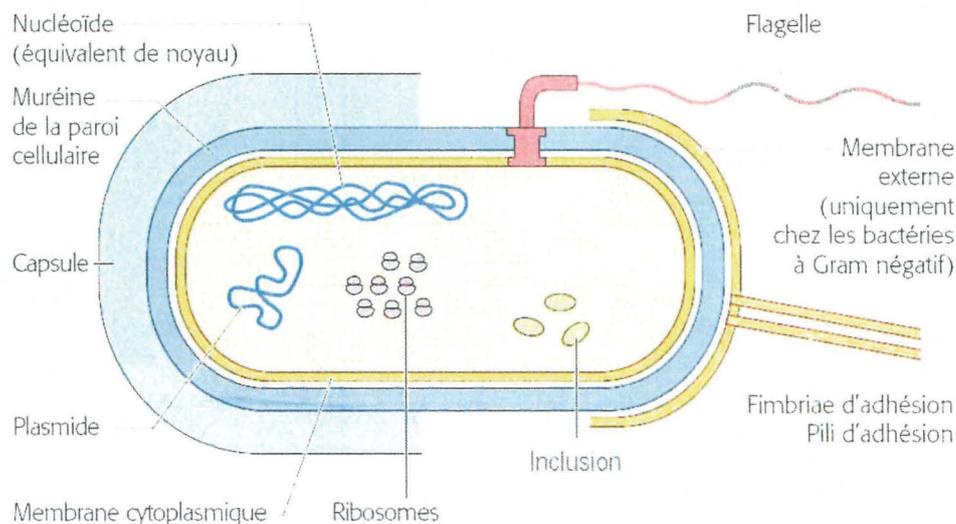


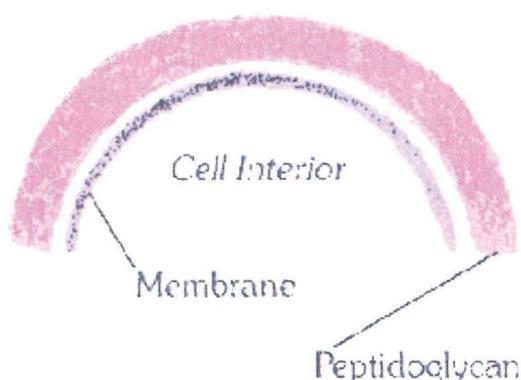
Figure I-1: Schéma de la structure d'une bactérie [KAY 08]

La majorité des bactéries sont entourées par une paroi complexe, différente selon que la bactérie est à Gram positif ou à Gram négatif (classification des bactéries selon le test de coloration de Gram). Cette paroi conditionne la forme des bactéries et constitue une protection très efficace contre un environnement hostile et très changeant (osmolarité c'est-à-dire concentration en substance dissoute exerçant un pouvoir osmotique, température, radiations ionisantes, sécheresse).

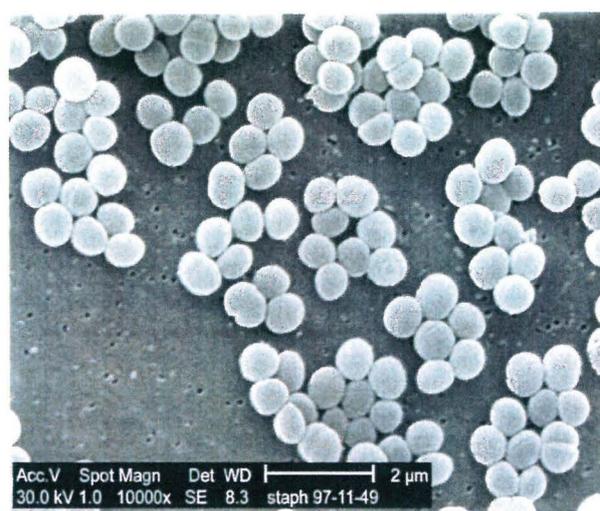
Aussi bien les bactéries à Gram positif que les bactéries à Gram négatif ont une membrane cytoplasmique formée d'une bicouche lipidique associée à des protéines. Dans les deux cas, le composant principal de structure de la paroi est le peptidoglycane (PEG), un réseau tridimensionnel de chaînes polysaccharidiques (composées de N-acétylglucosamine et d'acide N-acétylmuramique) et d'acides aminés [BEV 81; HAN 91].

Chez les bactéries à Gram positif (ex : *Staphylococcus aureus*) (Figure I-2a et b), la paroi est constituée presque exclusivement (90 %) d'une couche épaisse (15 à 80 nm) et homogène de peptidoglycane. Ce dernier assure la rigidité de la cellule et représente 30 à 50% du poids sec de la paroi cellulaire. Il est associé à des polymères d'acides teichoïques (polyalcools) et lipotéichoïques ainsi qu'à des protéines de surface [HAN 91]. Les acides téchoïques donnent une charge globale négative à la paroi cellulaire des bactéries à Gram positif, en raison de la présence de liaisons phosphodiester entre les monomères d'acides téchoïques [SON 85].

Gram-Positive Cell Wall



(a)



(b)

Figure I-2 : (a) Schéma de la membrane d'une bactérie à Gram positif; (b) Micrographie d'une bactérie à Gram positif, le *Staphylococcus aureus* [ANG 10; STA 10]

Les bactéries à Gram négatif (ex : *Escherichia coli*) (Figure I-3a et b) ont une paroi plus complexe. La couche de peptidoglycane (entre 10 et 20 %) est beaucoup plus fine (2-5 nm) que celle des bactéries à Gram positif, et elle est entourée par une membrane externe composée de lipopolysaccharides (LPS) et de lipoprotéines [BEV 99; HAN 91]. La nature hautement chargée des lipopolysaccharides confère une charge négative globale sur de la paroi cellulaire des bactéries à Gram négatif (groupements phosphatés PO_4^-).

Gram-Negative Cell Wall



Figure I-3: (a) Schéma de la membrane d'une bactérie à Gram négatif; (b) Micrographie d'une bactérie à Gram négatif, l'*Escherichia coli* [ANG 10; ESC 10]

En effet, à pH physiologique (pH 5 à 7) la majorité des souches bactériennes possède une charge négative (potentiel zêta entre -0,4 et -90 mV). La dissociation ou la protonation de sites anioniques de la paroi cellulaire, à savoir les groupements carboxylates (PEG), amines (PEG) et phosphates (acides téchoïques et lipopolysaccharides), est à l'origine de cette charge. Elle sera d'autant plus négative que le nombre de groupements carboxylates et phosphates sera supérieur à celui des groupements amines [LEO 06; VAN 87].

Par conséquent, les différences de composition de l'enveloppe bactérienne entre bactéries à Gram positif et à Gram négatif mais également au sein d'une même espèce bactérienne entraînent une sensibilité variable des microorganismes aux agents antimicrobiens. Le peptidoglycane étant relativement poreux, de nombreuses substances, telles que les ammoniums quaternaires par exemple, sont susceptibles de passer cette barrière chez les bactéries à Gram positif, ce qui n'est pas le cas de la membrane externe des bactéries à Gram négatif qui s'oppose, notamment, à la pénétration de certaines substances chimiques [JOL 95]. Ainsi, les bactéries à Gram négatif sont généralement plus résistantes aux biocides que les bactéries à Gram positif [MCD 99; RUS 95]. La Figure I-4 ci-dessous compare la

résistance ou sensibilité générale de différents microorganismes envers des substances biocides.

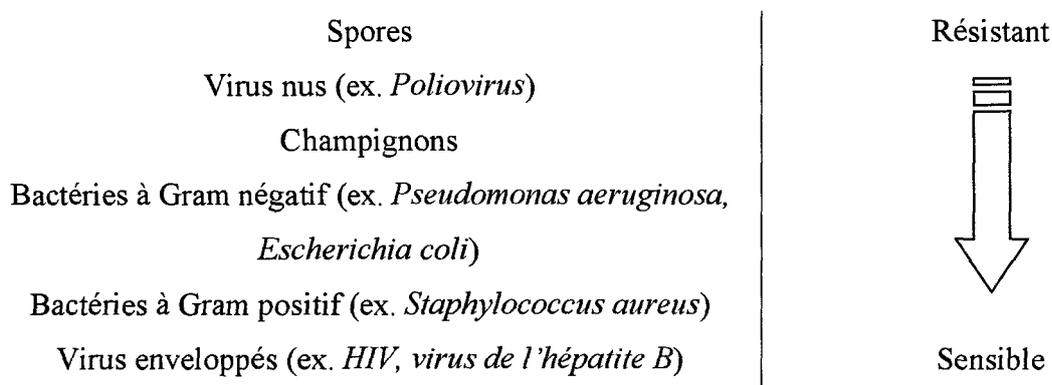


Figure I-4: Ordre décroissant de résistances de différents microorganismes vis-à-vis de substances biocides (adapté de [RUS 03])

b. Bioaérosols

Les pollutions microbiologiques lorsqu'elles sont aéroportées se trouvent sous la forme d'aérosols. Les aérosols (Figure I-5) sont constitués de particules inertes, solides ou liquides, en suspension dans l'air pour autant que leur taille le leur permette (Ex : cendres, fumées, suie, poussières, amiante, molécules gazeuses, ...). On distingue généralement les aérosols selon leur nature, biologique ou non, et selon leurs provenances, isolées ou répétitives (continues ou cycliques).

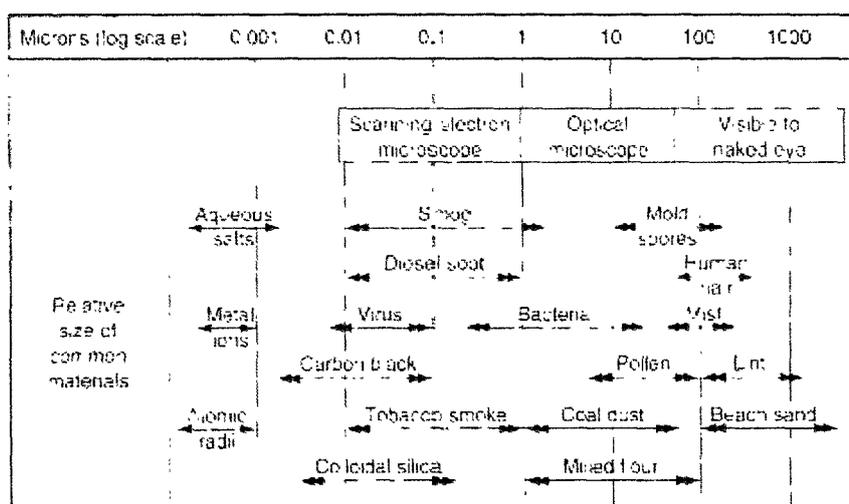


Figure I-5: Nature et taille d'aérosols présents dans l'air [HUT 07]

Certaines d'entre-elles véhiculent des microorganismes (bactéries, champignons microscopiques, virus, spores) mais aussi pollens, algues et acariens, leurs fragments ou leurs sous-produits. Ces particules biologiques isolées ou en agrégats, vivantes ou inertes s'appellent des *bioaérosols* (ou aérosols microbiens). Leur taille (Figure I-6) est généralement comprise entre 0,1 à plus de 100 μm de diamètre [KOW 98].

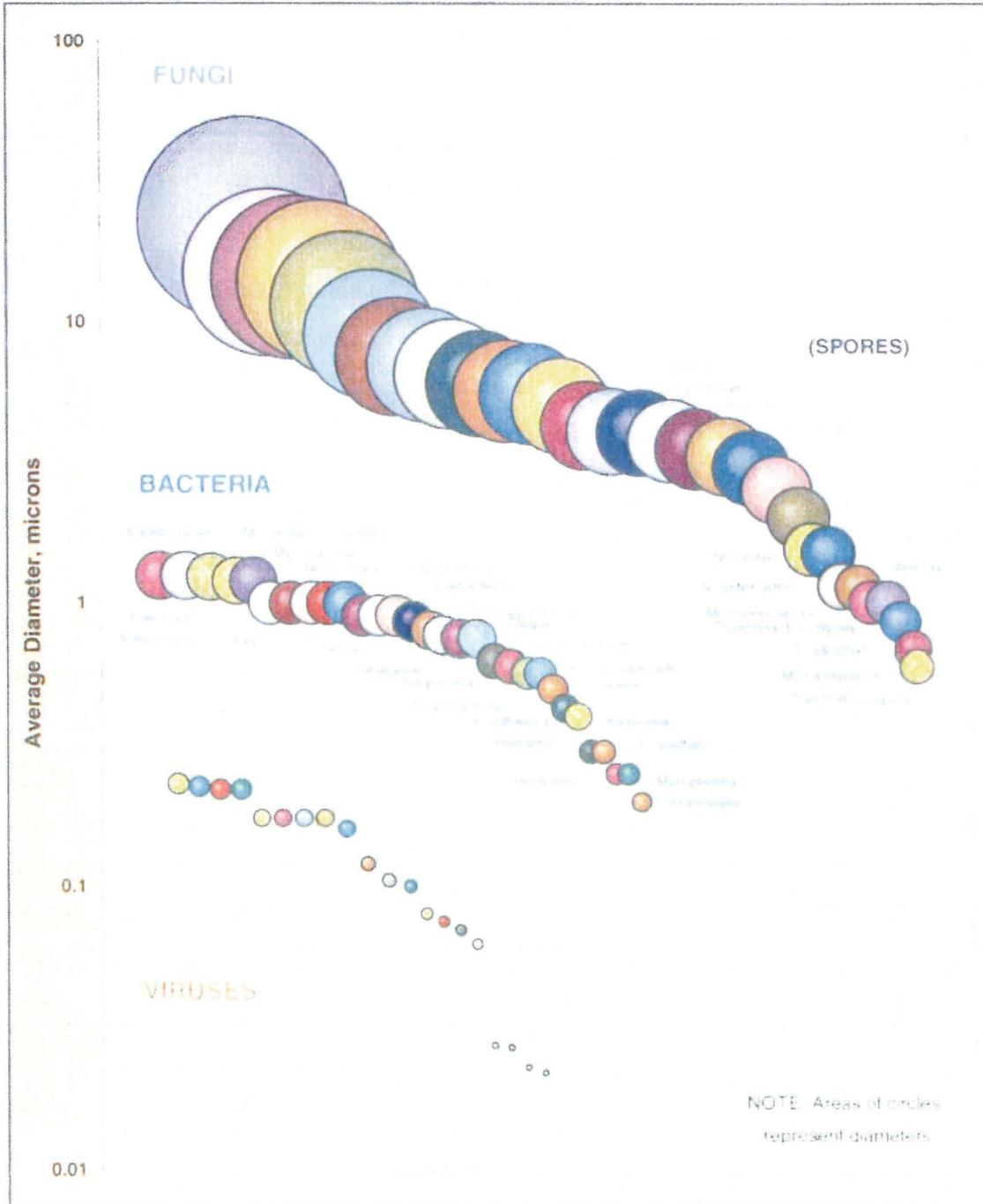


Figure I-6: Taille relative des bioaérosols [KOW 98]

Ces structures biologiques complexes, sources de produits irritants, sensibilisants et gênants, de toxiques et d'agents pathogènes, peuvent être aéroportées et aérodéposées sur des surfaces, véhiculées par les courants d'air dus à la ventilation naturelle ou mécanique. Leur transport et leur destination sont liés à leurs propriétés physiques (*taille, densité, forme*) et aux paramètres environnementaux (*température et humidité relative*) dans lesquels elles évoluent.

Un microorganisme seul qui se retrouve dans l'air a un avenir très incertain. Au contraire, les bioaérosols, constitués de particules solides ou liquides de moins de 100 µm de diamètre, demeurent en suspension dans l'air assez longtemps (quelques heures) et sont susceptibles d'être inhalés. Leur transmission se fait par voie aérienne, notamment par des postillons, éternuements, toussotements [KOW 98].

Deux modes potentiels de contamination des microorganismes existent :

- Exogène = le germe est présent dans l'environnement (eau, air, surface, ...);
- Endogène = aérobiocontamination du fait de l'émission des germes pathogènes d'origine humaine (rhinopharyngé et cutané).

Comme mentionné précédemment, il est établi que les bactéries peuvent se propager via l'air sur des particules aéroportées assez grosses (poussière, peau) ou dans des gouttelettes d'eau (ou de salive générées sur une courte distance par la toux, l'éternuement ou en parlant) appelées gouttelettes de Pfügge [SCO 05].

La dessiccation de la cellule elle-même ou de son vecteur aqueux est la cause principale de l'inactivation des microorganismes aéroportés. Cependant, certains types de bioaérosols ne sont que peu influencés par les facteurs environnementaux. Ils bénéficient alors de structures qui les protègent des stress dus à leur environnement comme la sécheresse, de fortes températures, la présence de rayons ultraviolets ou de radiations solaires, et de certains composés chimiques et ioniques dans l'air [MAU 01; MIT 84]. Il s'agit des formes sporulées des bactéries ou des spores de champignons, ainsi que de certains virus : tous sont protégés par une enveloppe lipidique très résistante [BAR 93; BUR 95].

I.1.2. Filtration microbienne : mécanisme de filtration de l'air et différents types de filtres existants sur le marché actuel

Comme précisé précédemment, les microbes sont rarement isolés dans l'air, mais survivent sur les surfaces ou dans des liquides [MOR 06]. L'air contient toutefois des aérosols à la surface desquels ou dans lesquels peuvent survivre de nombreux microorganismes, contaminants susceptibles d'avoir des effets néfastes sur la santé des personnes exposées [BUR 95; ROB 99]. Au sein d'un bâtiment par exemple, ces derniers peuvent être propagés via les systèmes de ventilation, de chauffage, d'humidification et de climatisation. Ainsi, il est indispensable de prévenir les contaminations microbiennes indésirables et de contribuer à l'assainissement de l'air et des systèmes de ventilation ou de climatisation (collectivités, protection individuelle, ...), afin d'établir et de maintenir un environnement de qualité. Le premier traitement de l'air dans un bâtiment s'opère donc généralement grâce à des filtres choisis en fonction de la qualité de l'air souhaitée. En tant que barrière physique, ils participent à la réduction du transfert de microorganismes d'un environnement infecté à un environnement sain, et ainsi à l'atténuation des transmissions d'agents pathogènes et au risque de contamination croisée [SCO 05].

Le principe de la filtration de l'air (Figure I-7a et b) consiste à faire chuter la concentration en particules aéroportées, que ce soit :

- De l'extérieur, chargés de polluants, vers l'intérieur, représentant un environnement de vie (habitat, bureaux, commerces, salles d'opérations, ...) ou de process (usine, production, ...);
- De l'intérieur, contexte qui peut se charger en polluants, vers l'extérieur, où l'environnement naturel est à préserver.



Les bioaérosols vivants ou non, sur des substrats solides ou liquides, se comportent dans l'air ou sur les surfaces de la même façon que les particules inertes (ou aérosols)

[QIA 97]. Le fait qu'une particule soit biologique ou non ne semble pas influencer ni sa rétention par un filtre ni le dépôt de la particule sur le filtre. Tout comme pour une particule inerte, il peut y avoir une ré-aérosolisation d'une portion très faible des bactéries captées par le filtre, sous l'action d'un flux d'air [QIA 97]. Par ailleurs, l'efficacité de filtration des particules est dépendante de la vitesse, de la dimension, de la forme ainsi que des interactions électrostatiques et hygroscopiques des particules [HIN 99].

Pour bien comprendre le rendement de filtration (ou efficacité totale de collection), il faut savoir que plusieurs mécanismes conditionnent le comportement des particules solides ou liquides dans l'air : la diffusion, la sédimentation, l'impaction, l'interception et la force électrostatique [HOC 09; HUT 07]. Trois d'entre eux ont une importance déterminante sur la façon dont est captée une particule par un filtre, soit l'interception, l'impaction par inertie et la diffusion par mouvements incessants ou browniens [BAR 93]. Une augmentation de la dimension d'une particule accroît sa capacité d'être filtrée par interception et impaction par inertie alors qu'une diminution de sa dimension augmente sa collecte en faisant intervenir le mécanisme de diffusion [BAR 93]. Par conséquent, il existe une dimension intermédiaire de particules pour laquelle aucun mécanisme n'est prépondérant par rapport à l'autre : c'est la zone MPPS (« Most Penetrating Particle Size » ou « taille de la particule la plus pénétrante »). D'où l'intérêt d'une filtration biocide associée à la filtration mécanique dans le cadre de notre étude, puisque la taille des particules que l'on souhaite filtrer, à savoir la majorité des virus et une grande partie des bactéries comprises entre 0,1 à 1 μm (Figures I-5 et I-6), correspond à cette zone intermédiaire.

1.1.3. Les textiles filtrants

a. Définition et classification des médias filtrants nontissés

La majeure partie des filtres à fibres utilisés de nos jours dans l'industrie de la filtration de l'air est constituée à partir de médias fibreux à base de nontissés. Un nontissé désigne « tout produit manufacturé constitué d'un voile, d'une nappe ou d'un matelas de fibres réparties directionnellement ou au hasard et dont la cohésion interne est assurée par des méthodes mécaniques et/ou chimiques, et/ou physiques, et/ou par combinaison de ces divers procédés à l'exclusion du papier, et des produits obtenus par tissage, tricotage, tuftage, couture-tricotage et feutrage traditionnel. » [NF EN ISO 9092]. Il n'y a donc pas un nontissé, mais des nontissés.

Il existe cinq principaux types de médias filtrants nontissés (Figure I-8), classés selon l'évolution de leur efficacité de filtration en % et de leur perte de charge en Pa en fonction de la granulométrie des aérosols liquides et solides filtrés (NF EN 779, EN 1822 et EN 149) : les filtres grossiers (G1 à G4), les filtres fins (F5 à F9), les filtres à haute efficacité HEPA (H10 à H14) et les filtres à ultra haute efficacité ULPA (U15 à U17) et enfin les filtres de protection individuelle de type masque (FFP1 à FFP3).

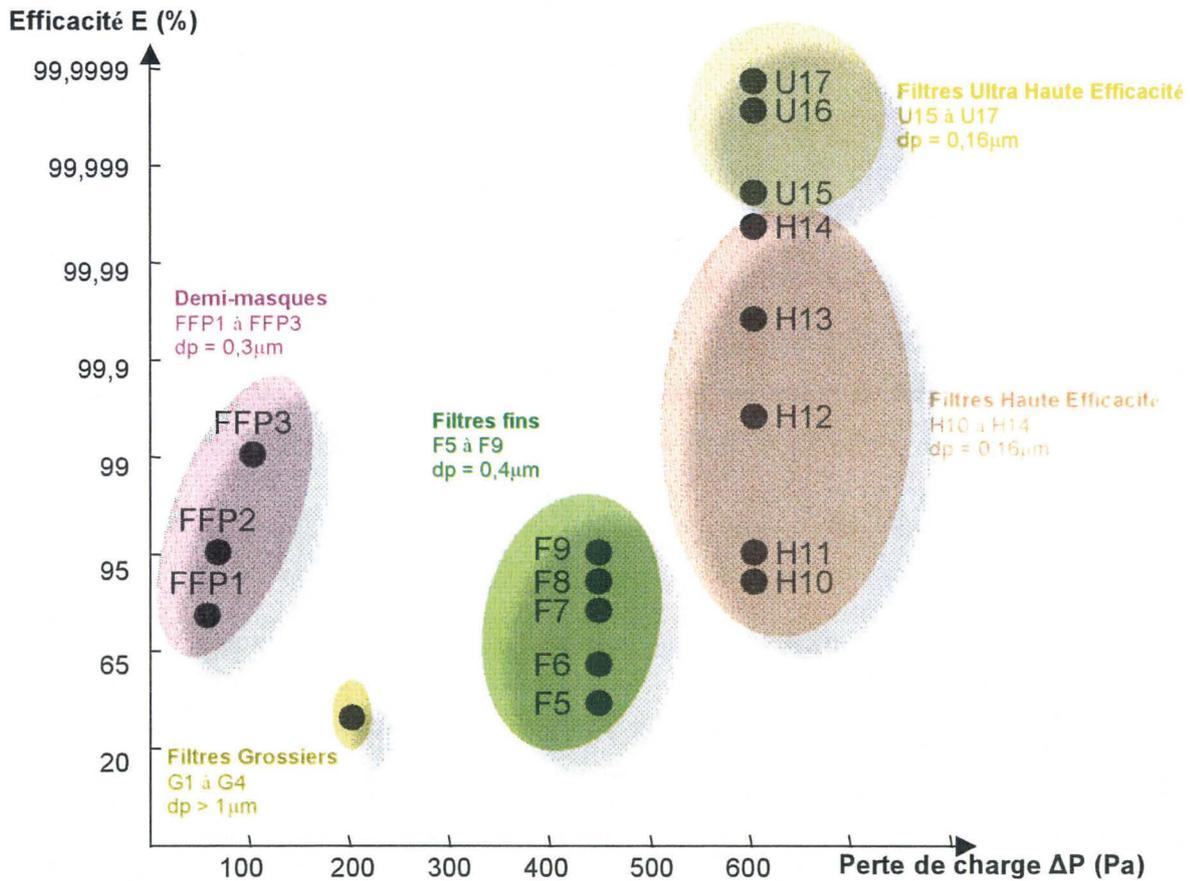


Figure I-8: Classification des filtres en fonction de l'efficacité, de la perte de charge et de la granulométrie [PAY 07]

Les filtres grossiers sont utilisés en tant que filtre ou préfiltre pour la filtration d'insectes, de fibres textiles, cheveux, sable, cendres, pollen, ciment, ... Les filtres fins et à haute efficacité (HEPA) servent à filtrer des particules salissantes (poussières), germes (microorganismes), fumées d'huiles et de suie agglomérées, fumée de tabac, fumée d'oxyde métallique, ... Les filtres à ultra haute efficacité (ULPA) sont utilisés, entre autre, dans la filtration de vapeur d'huile et suie en formation et de particules radioactives, ... Quant aux filtres pour masques, FFP2 par exemple, ils sont notamment recommandés lors de cas de pandémies grippales de type H5N1 ou récemment H1N1, ...

b. Fonctionnalisation antimicrobienne des médias fibreux nontissés

Ajouter un traitement antimicrobien durable, sûr et efficace sur des filtres empêche une croissance anormale des microorganismes à leur surface, réduit le nombre de cellules microbiennes dans le flux du fluide, et réduit les microbes dans l'environnement intérieur [LAN 06].

Au cours des vingt dernières années, les filtres permettaient seulement d'absorber les odeurs, les composants chimiques toxiques et les gaz délétères (CO₂, CH₄, NO_x, SO_x, N₂O) mais n'étaient pas conçus pour supprimer des spores (pollen), des bactéries ou même des virus présents dans l'air. Le développement de plusieurs épidémies infectieuses a montré qu'il était important que l'industrie du traitement de l'air se préoccupe de ce problème et une nouvelle génération de filtres en nontissés est apparue sur le marché. Les bactéries et les virus ayant des tailles caractéristiques difficiles à filtrer mécaniquement, les recherches portent actuellement sur l'augmentation de la durée de vie des filtres nontissés, avec des fibres incorporant des agents bactéricides ou virucides, assurant ainsi, en plus d'une filtration mécanique, une filtration chimique par fonctionnalisation des média fibreux filtrants [FAR 06; KOW 99; KOW 02; VER 08].

I.2. Principaux agents antibactériens ou biocides : Définitions et modes d'action

Les agents antibactériens visant à être destinés aux textiles pour la santé ou aux dispositifs médicaux doivent être en accord avec plusieurs réglementations européennes en vigueur, comme par exemple la Directive Européenne « Biocides » (DEB) [ECE 10a], ou la réglementation R.E.A.C.H [ECE 10b].

Selon la DEB N°98/8/CE, le terme biocide définit les substances actives (SA) et les préparations contenant une ou plusieurs substances actives présentées sous la forme dans laquelle elles sont livrées à l'utilisateur, qui sont destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière, par une action chimique ou biologique. Elle distingue vingt-trois types de produits biocides répartis en quatre groupes : les désinfectants et produits biocides généraux, les produits de protection (du bois, conservateurs des détergents, ...), les produits antiparasitaires (répulsifs, insecticides, ...) et les autres produits biocides (protection des denrées alimentaires, embaumement, ...).

Les principaux critères de choix du biocide, outre la condition sine qua non de respecter la réglementation en vigueur, résident dans une totale innocuité (norme ISO 10993) et un large spectre d'action par rapport à l'usage.

1.2.1. Les agents antibactériens : Définition et quelques exemples utilisés dans le domaine textile

Selon l'AFNOR (NF T 72-101), le terme « Antibactérien » qualifie un produit ou un procédé dont on ne précise pas si son activité est bactéricide ou bactériostatique. Le terme bactéricide qualifie la propriété de réduire partiellement ou totalement la population bactérienne initiale dans des conditions définies. Le terme bactériostatique désigne, quant à lui, la propriété de contrôler momentanément la prolifération des bactéries dans des conditions définies. Cette distinction est importante lorsqu'il s'agit de la réglementation gouvernementale, car les biocides sont fortement contrôlés (déclaration de mise sur le marché et évaluation de leur efficacité antibactérienne), au contraire des textiles aux propriétés bactériostatiques [SCH 04].

Les agents antibactériens [GAO 08; KEN 07; SIM 10; VIG 81] peuvent être classés en deux catégories selon leur effet :

- Les produits potentiellement létaux, tels que : les composés chimiquement très réactifs (l'eau oxygénée, les halogénés, les acides et bases fortes, les aldéhydes) se caractérisant par une action brutale, rapide, temporaire et souvent non spécifique ; et les composés chimiquement stables à action plus spécifique (ammoniums quaternaires, dérivés phénoliques, chlorhexidine et ses dérivés);
- Et ceux, non létaux, mais seulement inhibiteurs de croissance comprenant essentiellement les métaux (mercuriels, dérivés du cuivre, du zinc, de l'argent, ...).

Le Tableau I-1 ci-dessous illustre les principaux biocides autorisés par la DEB.

Types	Familles de principes actifs
Agents métalliques et inorganiques	Métaux
	Sels d'argent [LAN 06; LEE 03; RAJ 09], de cuivre et de zinc [GUT 09] – oxydes d'argent et de cuivre ; sulfure de cuivre ou de zinc [LI 07]
	Nanoparticules d'ions métalliques [JEO 05; LAL 07; LEE 04]
	Céramiques (oxyde de zirconium) et zéolithes chargées de sels métalliques (argent, cuivre, zinc) [GRA 09]
	Dérivés du bore
	Dérivés halogénés (hypochlorite de sodium)
Agents organiques	Oxydants (peroxyde d'hydrogène, de magnésium)
	Polyhexaméthylène biguanide (PHMB) [HUA 00], dérivés de guanidine (chlorhexidine)
	Ammoniums quaternaires et dérivés [MON 09] ex. : à base d'un silane ammonium quaternaire réactif [BOU 08; TIL 01]
	Dérivés chlorés, dérivés phénoliques (phénols chlorés et leurs sels de sodium), diphenyl éthers halogénés ex. : Triclosan (phénol chloré) [ORH 07]
	Composés hétérocycliques nitrés et sulfurés : isothiazolinone, benzothiazole, pyrithione (et complexes organométalliques) [MOR 83]
	Acides organiques, aldéhydes, alcools, amines [GOU 08; LEE 07; MON 06] ex. : Polyéthylène glycol (PEG) [JIN 94], glutaraldéhyde, N-Halamines
	Carbamate
	Dérivés de l'arsenic
	Produits naturels : huile de lavande, huile de lavandin, extrait de pin, lignine, terpènes, chitine, chitosan, peptides antimicrobiens (ou antibiotiques naturels) [JOS 09; KIM 00; MON 06; WAN 09; YAN 10]

Tableau I-1: Principales familles de biocides notifiés par la DEB

1.2.2. Modes d'action général des agents antibactériens

Les mécanismes d'action des produits antimicrobiens autres que les antibiotiques restent encore généralement peu et mal connus. Pour certains d'entre eux, des travaux récents mettent en œuvre des techniques sophistiquées et ont permis de déterminer avec précision une

ou plusieurs cibles d'action, selon leur nature et la concentration utilisée [FLE 95; HUG 71]. Dans la majeure partie des cas, l'accès à la cible nécessite le franchissement de la paroi cellulaire qui est un obstacle à la fois chimique et physique.

Quelle que soit l'entité microbienne (bactéries, champignons, levures, moisissures) considérée et la molécule antibactérienne utilisée, on sait aujourd'hui que l'action des biocides peut se caractériser par les trois phases suivantes [MCD 99] :

- Adsorption de l'agent antimicrobien à la surface de l'enveloppe microbienne (phénomène physico-chimique dépendant notamment de la concentration et du mouvement brownien des bactéries);
- Pénétration de l'agent antimicrobien dans la cellule (influencée par la solubilité, l'ionisation et l'encombrement stérique du principe actif antimicrobien);
- Action proprement dite du principe actif au niveau de différentes cibles cellulaires possibles, telle que la membrane externe (PHMB), la membrane cytoplasmique (altération de structure provoquant une désorganisation du métabolisme, une fuite de substances, et la dégénérescence de la cellule et finalement sa mort : ex. ammoniums quaternaires), ou encore le cytoplasme et plus précisément les protéines cytoplasmiques (désactivation par les métaux et sels métalliques, dénaturation par les alcools, les phénols, l'hypochlorite de sodium, ...), les acides nucléiques ou les ribosomes, conduisant à la lyse de la paroi causée par les enzymes autolytiques.

Ainsi, selon la molécule considérée, l'activité bactéricide peut affecter différents constituants cellulaires. De plus, pour être actif, l'agent antimicrobien doit pouvoir s'adsorber sur l'enveloppe microbienne et la traverser. Ces phénomènes sont donc fortement dépendants, d'une part de la composition de la paroi bactérienne, et d'autre part de la structure de la substance antimicrobienne.

I.3. Les sels et composés d'ammonium quaternaires

1.3.1. Généralités

La structure chimique générale des sels d'ammonium quaternaire est présentée sur la Figure I-9. Les hydrogènes sont substitués par des groupements alkyls (R), l'anion (X) est généralement un atome de chlore ou de brome [PAU 05].

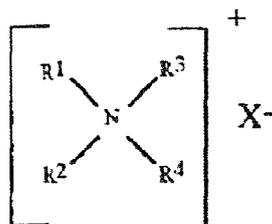


Figure I-9: Structure chimique générale des sels d'ammoniums quaternaires

Les ammoniums quaternaires (AQ) sont donc des composés bipolaires comportant un pôle hydrophobe (en règle générale, une ou plusieurs longues chaînes hydrocarbonées hydrophobes de longueur entre C₆ et C₂₂) et un pôle hydrophile chargé positivement permettant à la molécule de s'adsorber aux surfaces inertes. Ce caractère amphiphile donne à ce type de molécules des propriétés tensioactives [ZOL 09] en plus de son activité bactéricide (charge cationique). Ils sont généralement plus efficaces sur les bactéries à Gram positif que sur les bactéries à Gram négatif.

Les ammoniums quaternaires peuvent être classés selon 4 groupes :

- Groupe I : substituants alkyl ou hydroxyl;
- Groupe II : groupements benzyl non halogénés (y compris hydroxybenzyl, hydroxyethylbenzyl, naphylmethyl, dodecylbenzyl, et alkyl benzyl);
- Groupe III : substituants di ou trichlorobenzyl;
- Groupe IV : substituants inhabituels (composés hétérocycliques).

Puisqu'ils contiennent quatre substitués organiques liés par covalence à l'atome d'azote, ils ne se dissocient pas facilement dans les réactions acide-base, comme le font les amines simples. Par conséquent, les AQ ne perdent pas leur charge ionique positive à un pH élevé.

Les principaux composés sont le chlorure de benzalkonium, le chlorure de cétylpyrimidium, le bromure de cétrinium (cétrimide), le chlorure de didécyl-diméthyl ammonium, le bromure de cethexonium.

Ils sont de plus en plus utilisés en milieu de soins pour la désinfection des surfaces et des instruments, l'antiseptie de la peau et également dans des préparations médicamenteuses nasales, ophtalmologiques et comme conservateur de produits cosmétiques. On les retrouve également dans l'industrie alimentaire et le traitement des eaux (piscines). Toutefois, leur utilité dans la pratique est limitée par le fait qu'ils ont un fort pouvoir moussant et sont incompatibles avec une grande variété de composés, en particulier les agents de surface anioniques et certaines matières organiques comme le lait ou le sérum.

1.3.2. Propriétés antibactériennes et mode d'action

L'activité antibactérienne algicide, fongicide, bactéricide et virucide (contre les virus lipophiles : HIV, virus de la grippe, virus Herpes Simplex 1 & 2) des AQ dépend de leur structure et de leur taille, mais surtout de la longueur de la chaîne alkylée (balance hydrophile-lipophile) [ARM 64]; les AQ portant un groupement alkyl en C₁₄ sont ceux présentant une efficacité maximale (l'activité est minimale pour ceux contenant 8 et 18 atomes de carbones). Des concentrations de 5-10 mg/L (ou ppm) sont suffisantes pour tuer des bactéries à Gram positif, alors qu'il faut environ 50-100 mg/L pour tuer des bactéries à Gram négatif. L'efficacité bactéricide des AQ varie avec la température et le pH [IOA 07], les milieux alcalins étant les plus favorables : avec un maximum d'activité à pH neutre et une inhibition de l'efficacité aux pH $\leq 3-3,5$ [KLI 07; PAU 05].

Le mode d'action des AQ est assez complexe. De part leurs propriétés physico-chimiques, les ammoniums quaternaires peuvent s'adsorber de manière irréversible aux phospholipides et aux protéines de l'enveloppe bactérienne (chargées négativement) via des interactions électrostatiques. Cette adsorption entraîne alors des changements de perméabilité (par neutralisation de la polarité de la membrane) puis des lésions de la membrane cytoplasmique (réversibles aux concentrations bactériostatiques) conduisant à une libération des constituants cytoplasmiques de faibles masse molaire contenus dans la cellule, une inactivation des enzymes respiratoires (perte des fonctions par altération), ainsi qu'une dénaturation et précipitation des protéines et des acides nucléiques [CHE 99; CHE 00; KUR 05]. Leur affinité pour les protéines, les charges négatives, et les surfaces non polaires constituent ainsi une des bases de leur mécanisme d'action antimicrobienne.

En plus des chaînes alkyles latérales des AQ, des systèmes avec des groupements phényles ont également été signalés comme vecteur d'activité antimicrobienne [MAR 07]. Il est bien connu que l'activité du biocide est fortement influencée par sa forme (longueur de la chaîne alkyle) et sa composition chimique (nombre de groupements chargés), comme cela a pu notamment être remarqué avec des revêtements sol-gel modifiés avec des AQ [BRI 07; KLI 07]. En raison de la présence de chaînes alkyles hydrophobes, l'application des AQ influe donc sur la mouillabilité des surfaces traitées.

Une autre possibilité pour conférer une activité antimicrobienne à une surface est l'utilisation de sels d'ammonium quaternaire organosilicié (Si-AQ) : le chlorure de 3-(triméthoxysilyl)propyldiméthyl octadécyl ammonium présente une activité antimicrobienne

contre une large gamme de microorganismes par liaison chimique de l'agent actif sur la surface.

L'activité microbiocide des composés quaternaires n'est pas limitée aux sels d'ammonium; les sels de phosphonium quaternaires à longue chaîne ont des efficacités et des propriétés similaires [PAU 05].

1.3.3. Quelques exemples : le chlorure de benzalkonium (CBA) et le chlorure de didécyl diméthyl-ammonium (CDDMA)

a. Le chlorure de benzalkonium (CBA)

L'appellation « chlorure de benzalkonium » est utilisée principalement dans l'industrie pharmaceutique et l'industrie cosmétique. Le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle du chlorure de benzalkonium (Figure I-10) peut différer entre n-C₈ et n-C₁₈ et contenir plusieurs groupements alkyls différents, avec une majorité en C₁₂ et C₁₄. Il s'agit en fait souvent d'un mélange de chlorures de benzalkonium, ne différant que par la longueur de leurs groupements alkyls ; la répartition réelle est clairement définie : pas moins de 40 % de C₁₂ et de 20 % de C₁₄, avec une somme de ces deux ne devant pas être inférieure à 70 % du total (Tableau I-2). Le chlorure de benzalkonium est le plus souvent disponible dans le commerce dissous dans l'eau ou l'alcool ou sous forme de mélanges à 50 % ou 80 % de concentration active.

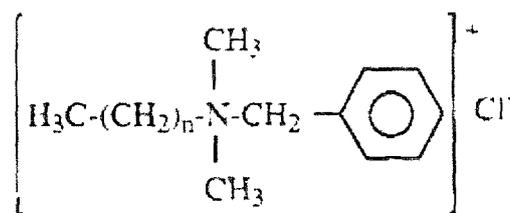


Figure I-10: Structure chimique générale du chlorure de benzalkonium

Il est obtenu dans l'industrie essentiellement par réaction du chlorure de benzyle (alpha-chlorotoluène) sur un mélange de diméthylalkylamines. On peut l'obtenir également par action du chlorure de méthyle sur des (N-alkyl,N-méthyl)benzylamines en milieu solvant approprié [BON 05].

C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈
3%	95%	2%	-
70%	26%	4%	-
40%	50%	10%	-
-	-	11%	7%
70%	30%	-	-

Tableau I-2: Exemples de distribution de la chaîne carbonée du chlorure de benzalkonium

Le chlorure de benzalkonium, substance tensioactive cationique facilement biodégradable, est stable dans des conditions normales (pH 1-12), compatible avec des substances non ioniques à l'inverse des substances anioniques [PAU 05].

L'activité antibactérienne des chlorures de benzalkonium dépend fortement de la longueur de la chaîne : l'activité augmente avec l'augmentation de longueur de la chaîne de C₈ à C₁₄. Toutefois, au-delà de ce point l'activité diminue (Tableau I-3).

Longueur de la chaîne carbonée	Concentration minimale inhibitrice (ppm)	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
8	3000	6000
9	800	2500
10	450	1200
11	160	400
12	45	120
13	25	50
14	15	40
15	25	70
16	30	200
17	170	360
18	450	1000
19	330	1300

Tableau I-3: Effet de la longueur de la chaîne du chlorure de benzalkonium sur la concentration minimale inhibitrice (AQ dissous dans l'eau déionisée; 10 min de temps de contact) [WAL 02]

L'efficacité antimicrobienne des composés augmente avec la proportion de groupement alkyl en C₁₄. Une inactivation se produit en présence de substances anioniques et de certaines matières organiques. Son large spectre d'activité couvre les bactéries (efficacité moindre contre les bactéries à Gram négatif de type *Pseudomonas*), levures, champignons, algues, lichens.

Les utilisations du chlorure de benzalkonium sont essentiellement liées à ses propriétés tensioactive et biocide (bactéricide, fongicide, algicide, bactériostatique). Le chlorure de benzalkonium est également utilisé comme principe actif dans les désinfectants dans l'industrie pharmaceutique, alimentaire ou en milieu hospitalier, ou bien comme biocide et algicide pour piscines et réservoirs ou circuits d'eau. Il peut aussi servir d'agent pour le traitement anti-mousse des toitures, terrasses, dallages, courts de tennis... Il est employé en tant qu'assouplissant des fibres synthétiques, coton, laine, fibres cellulosiques, agent de dispersion de pigments ou adoucissant pour produits capillaires dans l'industrie cosmétique [BON 05]. La teneur en chlorure de benzalkonium dans les produits peut varier de 0,005 % à 25 % ou plus dans les produits concentrés.

b. Le chlorure de didécyl-diméthyl-ammonium (CDDMA)

Le CDDMA (Figure I-11), substance cationique ayant une bonne biodégradabilité, présente une activité microbicide contre un large éventail de bactéries, champignons et levures. L'efficacité virucide du CDDMA est limitée à des virus enveloppés.

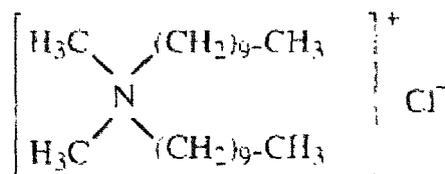


Figure I-11: Structure chimique générale du chlorure de didécyl-diméthyl-ammonium

Il est stable dans la gamme de pH 2-10 et n'est pas compatible avec des composés anioniques (inactivation).

Par rapport à d'autres AQ, le chlorure de didécyl-diméthyl-ammonium conserve un haut niveau d'activité particulièrement en présence de matières organiques et d'eau dure. Ceci est confirmé par le fait que 400 mg de matière active / mL sont efficaces en présence de 5 % de sérum sanguin contre le *Staphylococcus aureus*. Le composé est capable de maintenir son activité bactéricide, même en présence de quantités résiduelles anioniques qui, normalement, sont préjudiciables à la performance des AQ. En raison de ses caractéristiques de rendement

favorable, le chlorure de didécyl-diméthyl-ammonium est utilisé dans une grande variété de domaines d'application, notamment comme principe actif dans les désinfectants [PAU 05].

I.4. Evaluations qualitatives et quantitatives de l'efficacité antibactérienne

Plusieurs normes d'évaluation de l'activité antibactérienne sur textiles existent (Tableau I-4) : qualitatives et quantitatives. Deux types de tests antimicrobiens sont dominants : le test de la zone d'inhibition sur gélose (AATCC 147) et de comptage de bactéries (AATCC 100).

	Méthodes	Observations
Qualitatives	EN ISO 20645/2004 : Étoffes - Contrôle de l'activité antibactérienne + Essai de diffusion sur plaque de gélose dans de l'agar	Méthode qualitative de la zone d'inhibition (ou méthode des disques) en milieu gélosé ensemencé par le microorganisme test (bactéries, champignons). Cette méthode est intéressante pour visualiser les mécanismes de diffusion du principe actif. De plus, la zone d'inhibition bactérienne obtenue donne une information qualitative de cette diffusion.
	AATCC 147/1988-93 (norme Américaine) : Estimation de l'activité antibactérienne par les méthodes des stries parallèles	Méthode qualitative rapide permettant de déterminer l'activité antibactérienne de matériaux textiles traités vis-à-vis de bactéries à Gram positif et négatif. Après incubation des matériaux traités sur une gélose ensemencée de la souche bactérienne à tester, évaluation des zones d'inhibition en dessous et autour du matériau traité.

	Méthodes	Observations
Quantitatives	NF EN ISO 20743 : Détermination de l'activité antibactérienne des produits finis antibactériens reprenant XPG 39010 (norme Française) : Propriétés des étoffes et surfaces polymériques à propriété antibactériennes caractérisation et mesure de l'activité antibactérienne	L'inoculation des éprouvettes est réalisée par <u>transfert</u> de bactéries sur le textile à partir d'un milieu solide sur lequel a été répandue une suspension bactérienne. Après incubation, les bactéries extraites du textile par agitation dans un milieu liquide sont dénombrées par la méthode des dilutions.
	JIS L1902 (norme Japonaise) : Méthode de test des textiles antibactériens	L'inoculum bactérien d'un volume donné est déposé à l'intérieur même d'une éprouvette de textile d'un poids déterminé par absorption. Après incubation, le nombre de bactéries qui se sont développées sur le textile est dénombré par la méthode des dilutions.
	AATCC 100/1988-98 (norme Américaine) : Évaluation du traitement antibactérien d'un textile	Méthode qualitative de détermination de l'activité antibactérienne de matériaux textiles traités. La prolifération des bactéries de l'inoculum, en contact avec le matériau textile traité, et après incubation, est évaluée via une série de dilutions suivie d'incubation en milieu gélosé (agar) stérile.

Tableau I-4: Tableau récapitulatif des principales méthodes existantes d'évaluation de l'activité antibactérienne de matériaux textiles

Dans la pratique, le choix de la méthode d'évaluation de l'activité antibactérienne se fera en fonction des propriétés d'application du textile et de son utilisation (si on veut par exemple différencier l'activité antibactérienne des deux faces différentes d'un même textile).

II. Caractérisations physico-chimiques de surfaces

Les différentes techniques physico-chimiques de caractérisation de surface nous permettront dans un premier temps de confirmer la présence qualitative de la fonctionnalisation des matériaux textiles et ensuite d'essayer d'évaluer la répartition et le mode de recouvrement surfacique, notamment en fonction de la variation du potentiel zêta en fonction du pH.

II.1. Théorie du mouillage

II.1.1. Tension de surface

Un liquide présente une tension de surface γ (ou *tension superficielle*) et sa surface se comporte comme une membrane tendue. Déformer ou augmenter cette surface coûte de l'énergie. En effet, une molécule dans un fluide est soumise à des interactions attractives, exercées par les autres molécules du milieu. Ces forces cohésives peuvent être des forces de Van der Waals, des liaisons hydrogène, des liaisons ioniques ou métalliques selon le fluide considéré. Si une molécule se situe à une interface (par exemple avec le gaz), elle subit moins d'interactions attractives que lorsqu'elle était dans le volume du fluide et se retrouve dans un état énergétiquement défavorable. L'énergie du système présente alors un terme de surface, positif. À cause de ce terme, les liquides ajustent leur forme de façon à minimiser leur surface.

La tension superficielle traduit cette énergie de cohésion du liquide, et représente l'augmentation de l'énergie libre, F , due à une augmentation de surface A de dA :

$$\gamma = \left(\frac{\delta F}{\delta A} \right)_{T,V,n}$$

où T est la température du milieu, V le volume considéré et n la quantité de matière dans le volume V . Dimensionnellement, il s'agit d'une énergie par unité de surface, et donc d'une force par unité de longueur. Les interfaces se comportent alors comme des membranes tendues par cet effet de cohésion du liquide, c'est pourquoi il porte le nom de « tension » superficielle.

La plupart des liquides ont une tension superficielle de l'ordre de 20-50 mN/m à température ambiante. À cause des liaisons hydrogène, l'eau possède une tension superficielle particulièrement élevée, de l'ordre de 72 mN/m. Du coup, sa tension superficielle est susceptible de chuter très facilement, par simple contamination (poussières, impuretés,

tensioactifs...). Il est donc nécessaire de prendre des précautions de propreté lorsqu'on travaille avec l'eau.

II.1.2. Mouillage

a. Définition

L'étude de l'étalement d'un liquide sur un substrat s'appelle le mouillage. Selon les affinités du liquide avec le solide et le gaz environnant, le liquide va plus ou moins s'étaler (Figure I-12).

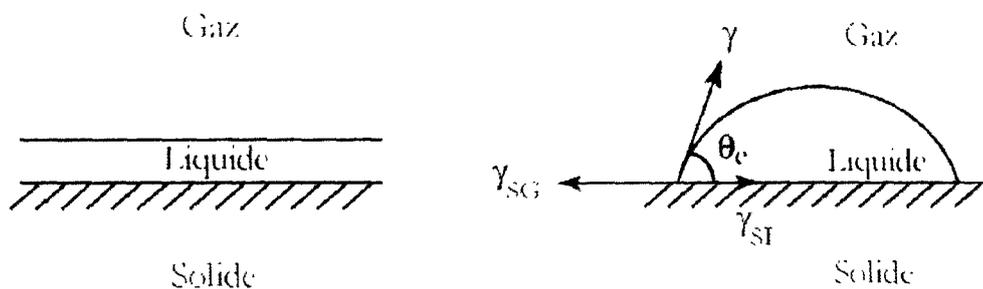


Figure I-12: (a) *Mouillage total : le liquide s'étale complètement sur le substrat sous forme de film ;*
(b) *Mouillage partiel : le liquide forme une goutte d'angle de contact θ avec le substrat*

Ainsi, on distingue deux types de mouillage : total et partiel. Afin de déterminer si une goutte va s'étaler sur un substrat ou non, il faut considérer le paramètre d'étalement S qui correspond à la différence d'énergie entre substrat sec et mouillé :

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG})$$

avec γ_{SG} la tension interfaciale solide/gaz, γ_{SL} la tension interfaciale solide/liquide, et γ_{LG} (ou γ ou γ_L) la tension interfaciale entre le liquide et le gaz. Si S est positif, le liquide s'étale complètement sur le substrat pour former un film nanoscopique (mouillage total). Au contraire, si S est négatif, alors la goutte ne s'étale pas et elle forme un angle de contact θ avec le substrat. La ligne à l'interface des trois phases liquide, solide et gazeuse est appelée « ligne de contact » ou « ligne triple » [DEG 02].

b. Angle de contact à l'équilibre : loi de Young

En 1805, Thomas Young [BRI 89] propose une relation permettant de prendre en compte le comportement d'une goutte de liquide sur une surface parfaitement plane. En effet, l'équilibre de la goutte est possible si les forces de tension ont une résultante nulle le long de

la ligne de raccordement. Par projection de ces tensions dans le plan de la surface solide, on obtient l'équation de Young :

$$\gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$$

Le paramètre d'étalement S peut alors se réécrire :

$$S = \gamma_{LG} (\cos \theta - 1)$$

Ainsi l'angle de contact θ ne peut être défini que si S est négatif. En réécrivant l'équation de Young, on voit que l'angle de contact ne dépend que des différentes tensions interfaciales entre liquide, gaz et solide :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

Dans la pratique, les tensions interfaciales γ_{SG} et γ_{SL} ne sont pas mesurables directement (γ_{LG} est mesurable par des méthodes tensiométriques, au moyen d'une lame de platine par exemple).

c. Notions de capillarité et de rugosité

Outre les énergies de surface, l'angle de contact entre un liquide et un solide varie en fonction de la rugosité de surface du solide (ou de la porosité de surface). En effet, la rugosité conduit généralement à des effets de mouillage inverse selon que le substrat soit hydrophile ou hydrophobe. Sur un substrat hydrophobe la rugosité amplifie le non mouillage par un liquide polaire, allant jusqu'à la super-hydrophobicité (Figure I-13), l'air se retrouvant piégé entre le liquide et le solide, alors que l'inverse est observé sur un substrat hydrophile.

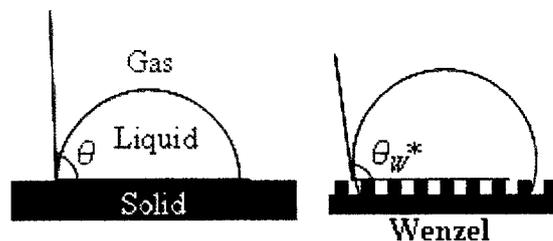


Figure I-13: Illustration de la relation de Wenzel : Influence de la rugosité dans le cas d'un liquide polaire mouillant toute la surface développée d'un substrat hydrophobe [ADA 97]

L'équation de Wenzel permet de corréler l'angle de contact obtenu sur une surface rugueuse (θ_{W^*}) avec celui que le liquide prendrait sur une surface parfaitement lisse (θ) en faisant intervenir un facteur de rugosité (R_f), défini comme le rapport entre l'aire de la surface réelle développée et l'aire plane projetée [LER 07] :

$$\cos \theta_{W*} = R_f \cdot \cos \theta$$

$$R_f = \frac{A_r}{A_p}$$

Pour résumer, la relation de Wenzel, postule que la rugosité accentue la tendance naturelle du matériau au mouillage.

La relation de Cassie-Baxter permet elle aussi de déterminer l'influence de la rugosité sur le mouillage dans le cas du régime de Wenzel où l'air n'est plus déplacé par le liquide sous la goutte (Figure I-14) :

$$\cos \theta_{CB*} = f_s \cdot (\cos \theta + 1) - 1$$

avec f_s la fraction surfacique de liquide en contact avec le solide.

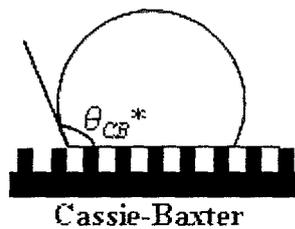


Figure I-14: Illustration de la relation de Cassie-Baxter : Influence de la rugosité dans le cas d'un liquide polaire non-mouillant déposé sur un substrat hydrophobe [ADA 97]

L'absorption capillaire au sein de structures poreuses comme les textiles dépend :

- (i) Des caractéristiques du liquide (tension de surface ou tension superficielle, viscosité et densité);
- (ii) De la nature de la surface (énergie de surface et morphologie);
- (iii) De l'interaction du fluide avec la surface (tension interfaciale et angle de contact);
- (iv) Et des caractéristiques des pores (taille, volume, géométrie et orientation).

L'absorption des liquides au sein d'une structure textile est un phénomène complexe lié à sa porosité. L'espace existant entre les fibres n'est pas seul responsable de l'ascension des liquides dans le réseau. Les fibres peuvent absorber des liquides et ainsi gonfler. En règle générale, la quantité de liquide absorbé se traduit par l'équation suivante : $q = q_p + q_f$ avec q_p la quantité de liquide absorbé dans les pores et q_f la quantité de liquide absorbé dans les fibres [PER 99].

Une approximation idéale permet de résumer la pénétration et l'ascension des liquides dans les réseaux fibreux par un système de tubes capillaires parallèles. Les forces de capillarité sont liées aux forces de tension de surface des parois du capillaire, dans le cas présent, la surface des fibres. Ainsi les forces de capillarité peuvent être exprimées par la relation suivante :

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

avec ΔP la différence de pression qui génère la capillarité, r le rayon capillaire, γ la tension superficielle du liquide et θ l'angle de contact entre le liquide et la paroi du capillaire.

Du point de vue de la dynamique d'imprégnation, une structure poreuse semble donc se comporter comme un capillaire cylindrique, et la cinétique d'imprégnation au sein d'un capillaire ou d'un matériau poreux peut être décrite par la loi de Washburn :

$$h^2 = \frac{R_w \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{2\eta} t$$

où : h est la hauteur imbibée, t le temps, γ la tension superficielle du fluide, θ l'angle de contact du fluide sur la surface imbibée, η la viscosité du liquide et R_w , le rayon équivalent de Washburn.

Le rayon R_w est général interprété comme une taille caractéristique des pores. Il s'exprime en fonction du rayon capillaire R_L , qui fixe la pression motrice, et du rayon hydrodynamique R_v , qui intervient dans la perte de charge visqueuse :

$$R_w = \frac{R_v^2}{R_L}$$

En général, R_L est plus grand que le rayon moyen des pores, R_v est au contraire plus petit, et R_w peut ainsi se retrouver largement en dessous de la taille caractéristique des pores. Une structure poreuse n'est donc pas caractérisée par un rayon unique mais par (au moins) deux rayons indépendants qui traduisent une certaine polydispersité ou irrégularité des pores [PER 99].

II.2. Potentiel zêta

II.2.1. Théorie

a. Double couche électrochimique (théorie DLVO)

Au contact de l'eau, la grande majorité des textiles présentent des charges négatives à leur surface. Les ions positifs qui sont attirés par la fibre négative vont former une couche, liée à la surface de la fibre, appelée couche de Stern (Figure I-15a). Les autres cations qui restent en solution sont eux aussi attirés par la fibre négative mais ils sont repoussés par la couche de Stern ainsi que par les autres cations qui tentent également d'approcher la fibre. Cet équilibre dynamique aboutit à la formation d'une couche diffuse d'ions : la concentration de ces ions est plus grande au voisinage de la surface et diminue avec la distance jusqu'à atteindre l'équilibre avec la concentration des ions dans la solution.

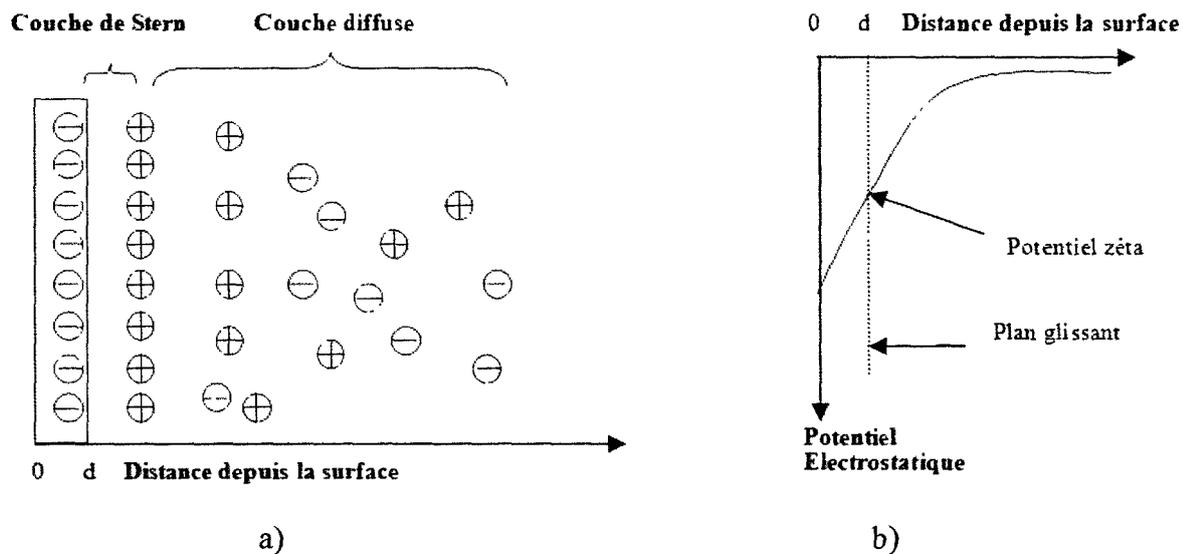


Figure I-15: a) Structure de la double couche ionique – Modèle de Stern ;
 b) Représentation schématique de la variation de potentiel en fonction de la distance de la particule chargée
 [CAM 01]

La couche de Stern et la couche diffuse constituent la double couche électrique et son épaisseur dépend du type et de la concentration des ions présents en solution. Le potentiel de surface ψ varie linéairement dans la couche de Stern puis décroît exponentiellement à travers la couche diffuse pour devenir quasiment nul à la frontière entre la double couche et le reste de la solution (Figure I-15b).

Le potentiel de surface ψ ou la densité de charge σ à l'interface fibre/électrolyte ne sont pas directement mesurables. Toutefois, le potentiel électrocinétique ou potentiel zêta ζ à la surface de friction de la couche limite peut être déterminé par des mesures électrocinétiques. Le potentiel zêta n'est pas le potentiel de surface de la particule mais il en est souvent le reflet, car il est mesuré à quelques nanomètres de la surface.

Les mesures électrocinétiques jouent un rôle important dans la caractérisation des propriétés de surface des fibres et de leur fabrication, que ce soit au niveau des teintures (adsorption de colorants et d'additifs), des traitements de finition (nature de l'interaction fibres/additifs et répartition), des lavages (compréhension du mécanisme de lavage, interaction des tensioactifs ou des adoucissants avec les fibres) ou bien pour expliquer les phénomènes d'adhésion [JAC 85].

b. Techniques de mesure du potentiel zêta

Les méthodes utilisées pour mesurer le potentiel zêta (Tableau I-5) sont basées sur la détermination de l'un des quatre effets électrocinétiques [DEL 02; JAC 85; TAN 08; WEI 93] :

- L'électro-osmose : le solide est fixé sous forme de bouchon. Le mouvement des ions dans la couche diffuse est causé par l'application d'un potentiel électrique externe. En conséquence, le mouvement de la solution d'électrolyte dans les capillaires du bouchon se produit;
- Le potentiel/courant d'écoulement correspond à l'électro-osmose inverse. On impose le mouvement/le passage de la solution d'électrolyte à travers les capillaires du bouchon par l'application d'une pression externe; un courant ou un potentiel résultant du mouvement des ions dans la couche diffuse peut alors être mesuré;
- Dans le cas de l'électrophorèse et du potentiel de sédimentation, les particules solides bougent dans une solution aqueuse par respectivement l'application d'un champ électrique externe et d'une force mécanique (gravitation). Un taux de transport ou un potentiel de sédimentation sont alors mesurés.

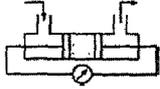
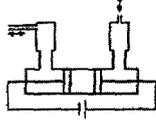
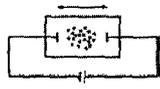
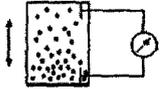
	Method			
	Streaming potential	Electroosmosis	Electrophoresis	Sedimentation potential
Measured quantity	$\frac{dU_{sr}}{dp}$	$\frac{dV}{dt}$	v	U_{sd}
Equation	$\zeta = \frac{dU_{sr}}{dp} \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0} \frac{L}{QR}$	$\zeta = \frac{dV/dt}{U} \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0} \frac{L}{Q}$	$\zeta = \frac{v}{E} \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0}$	$\zeta = \frac{3\eta\lambda U_{sd}}{\epsilon \epsilon_0 r^3 d\rho ng}$
Device scheme				
Application	Fibres, powders, plates, films	Fibres, powders	Powders, suspensions, dispersions, emulsions	Powders, suspensions, dispersions

Tableau I-5: Récapitulatif des différentes méthodes de détermination du potentiel électrocinétique [BEL 02]

Seules les technologies de potentiel/courant d'écoulement et d'électro-osmose sont recommandées pour les structures textiles.

L'interaction électrostatique entre la charge de surface et les ions en solution entraîne une concentration en contre-ions. A la sortie du capillaire, la composition de la solution est donc légèrement modifiée. Cela se traduit par l'établissement d'un potentiel électrique par rapport à celui de l'entrée. Le déséquilibre de composition de la solution à la sortie du capillaire dépend d'une part de l'abondance des sites chargés dans la colonne et de la différence de pression entre l'entrée et la sortie du capillaire (vitesse d'écoulement). La mesure consiste à déterminer la corrélation tension/pression pour des conditions physico-chimiques définies. Le potentiel d'écoulement, les équations fondamentales associant les forces mécaniques et les forces électriques ont été dérivées pour la première fois par Helmholtz et Smoluchowski, et permettent d'accéder à la valeur du potentiel zêta à partir de l'équation suivante [RIB 98; SMO 10] :

$$\zeta = \frac{E}{\Delta P} \frac{\eta}{\epsilon \cdot \epsilon_0} \frac{L}{Q} \frac{1}{R}$$

avec : ζ : potentiel zêta

ϵ : permittivité du liquide

ΔP : différence de pression

η : viscosité du liquide

Q : surface de la section de la cellule de mesure

E : potentiel d'écoulement

ϵ_0 : permittivité du vide

L : longueur de la cellule de mesure

R : résistance électrique du bouchon

II.2.2. Paramètres influençant le potentiel zêta ξ

a. Origine de la charge de surface des polymères

Les propriétés électrocinétiques de surface de fibres sont générées par la double couche électronique qui se crée à l'interface entre une surface solide et une solution d'électrolyte. La charge à la surface du polymère en contact avec un milieu aqueux polaire est dépendante de deux phénomènes [GRU 95; RIB 98] :

- Dissociation/protonation des groupements chimiques de surface (Figure I-16)

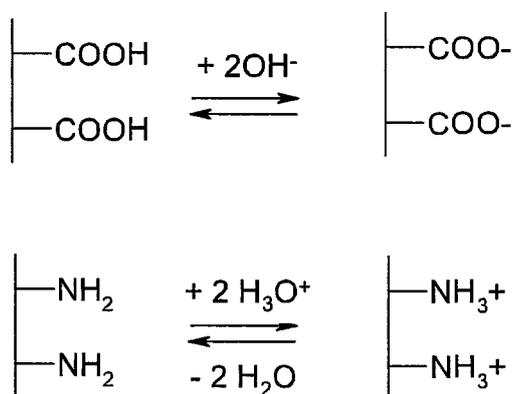


Figure I-16: Ionisation des groupements fonctionnels présents en surface

- Adsorption des espèces ioniques, en général, OH^- et Cl^- (Figure I-17)

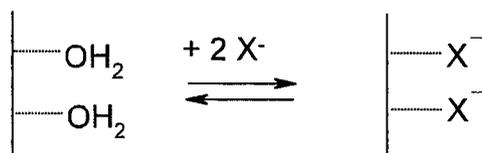


Figure I-17: Adsorption ionique

La dissociation des groupements acides présents en surface donnera lieu à une surface chargée négativement. Inversement, une surface basique possèdera une charge de surface positive (Figure I-16). Dans les deux cas, l'ampleur de la charge de surface dépend de la force acido-basique des groupements de surface et du pH de la solution : en effet, en milieu acide il y a protonation et, au contraire en milieu basique il y a déprotonation (Figure I-16). La charge de surface peut devenir nulle (point isoélectrique) en supprimant l'ionisation de surface, soit en diminuant le pH dans le cas des surfaces chargées négativement, soit en augmentant le pH dans le cas des surfaces chargées positivement. Ainsi, une valeur de potentiel zêta sans définir les conditions d'utilisation de la solution d'électrolytes constituera donc un nombre pratiquement dénué de sens.

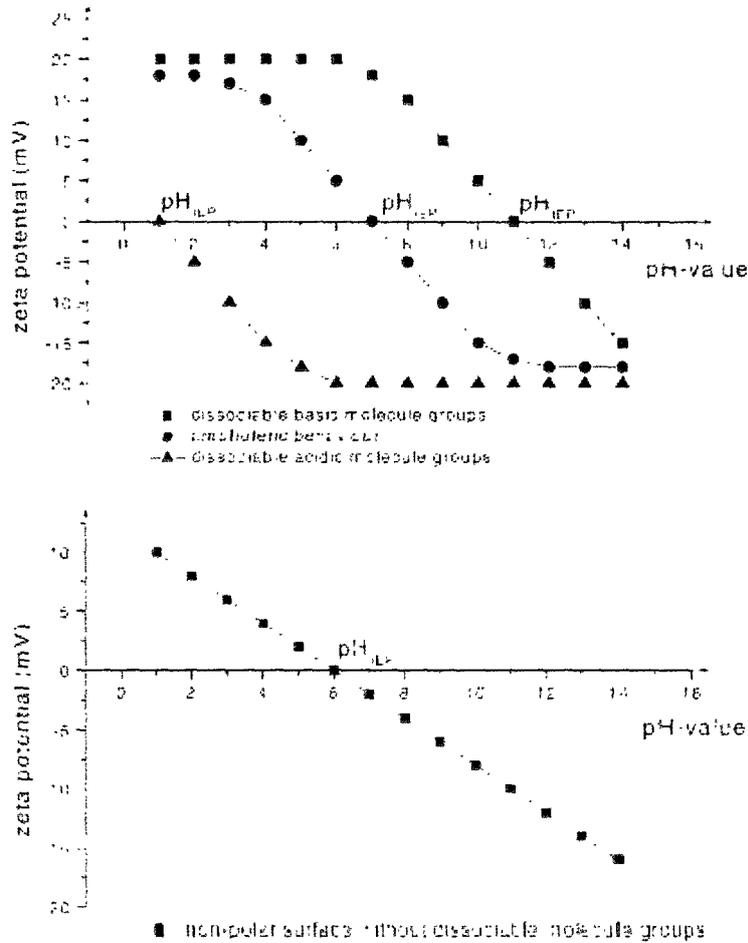


Figure I-18: Représentation schématique du potentiel zêta en fonction du pH de surfaces solides [BEL 02]

Le point commun à toutes les surfaces vierges réside dans la dépendance caractéristique au pH du potentiel zêta (Figure I-18). Dans la gamme de pH au-dessus du point isoélectrique, le potentiel zêta est négatif et augmente de manière régulière vers des pH plus élevés. En dessous du point isoélectrique, le potentiel zêta prend des valeurs positives. L'adsorption des molécules d'eau avec la dissociation à l'équilibre est responsable de la formation de charges à la surface du solide (Figure I-17) [JAC 85; KUD 08; MCC 08]. Au-dessus du point isoélectrique, l'adsorption des ions hydroxyde (OH⁻) est dominante, alors qu'en dessous du point isoélectrique les ions hydronium adsorbés (H₃O⁺) donne lieu à une charge de surface positive. L'inversion du signe du potentiel zêta en fonction du pH dépend également de la quantité de groupements présents à la surface.

b. Nature chimique et traitement de surface des fibres

A composition constante de la phase liquide, le potentiel zêta des fibres dépend : de la composition chimique de la fibre, de sa polarité, des interactions avec l'eau et de son gonflement en présence d'eau.

La Figure I-19 et le Tableau I-6 illustrent les potentiels zêta de différents matériaux textiles standard (au niveau de leur composition chimique). Le tissu de polyester présente le potentiel zêta le plus négatif (-69,0 mV), ce qui est en accord avec le fait que le potentiel zêta d'une fibre hydrophobe est plus grand que celui de fibres hydrophiles [GRA 05]. En effet, comme cela a été présenté précédemment, la charge de surface des fibres PET est due à la dissociation des groupements $-COOH$ en $-COO^-$; ce caractère basique peut également être accentué par adsorption préférentielle des anions issus de la dissociation de l'eau.

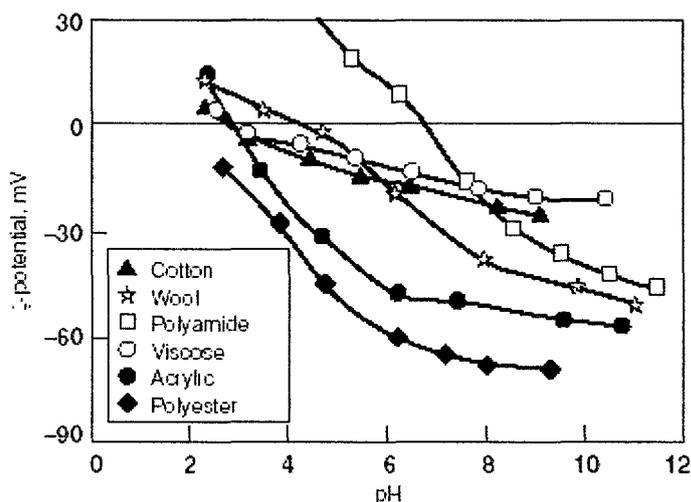


Figure I-19: Potentiel électrocinétique de tissus standard à différents pH (0,001 M de KCl; température 28°C) [GRA 05]

Fabric	ζ -potential' (mV) at pH 10	IEP ^a
Cotton	-24.5	2.9
Wool	-49.6	4.7
Viscose	-20.6	2.8
Polyamide 6.6 (Nylon 103)	-42.0	6.9
Polyester	-69.0	<2.5
Acrylic	-55.5	3.0

Tableau I-6: Valeurs mesurées sur tissus standard à pH 10 [GRA 05]

Les tissus de coton et de viscose ont le potentiel zêta plus élevé (-24,5 et -20,6 mV, respectivement). Ces fibres sont chargées négativement en raison de la présence de

groupements hydroxyle et carboxyle. Les groupements fonctionnels influencent le potentiel zêta, mais le gonflement des fibres a aussi un rôle important [JAC 85]. Le gonflement interfibrillaire développe de la surface, et provoque le déplacement du plan de cisaillement dans la phase liquide en abaissant le potentiel zêta [GRA 05].

Les fibres de laine ont un caractère anionique à pH 10 en raison de la présence de nombreux groupements carboxylate. Tous ces groupements conduisent à un potentiel zêta élevé de la laine (-49,6 mV). Les groupements amine se protoneront et donneront lieu à une charge positive pour des valeurs de pH plus basses (Figure I-19).

Le polyamide a les mêmes groupements que la laine, mais son agencement est différent, et le potentiel zêta est donc également élevé (-42,0 mV). Le potentiel zêta de l'acrylique se situe entre les valeurs du polyester et du polyamide à -55,5 mV.

Il est clair d'après la Figure I-19 et le Tableau I-6 que le point isoélectrique varie d'une matière textile à l'autre, en raison de la nature chimique des fibres. Le point isoélectrique reste constant quelle que soit la méthode utilisée pour sa détermination. Ainsi, les textiles cellulosiques ont des points isoélectriques similaires (coton, 2,9; viscose, 2,8) puisqu'ils possèdent les mêmes groupements fonctionnels. Les textiles protéiques ont les mêmes groupements fonctionnels, mais ceux-ci sont distribués différemment le long de la chaîne moléculaire. L'équilibre entre ces différents groupements est la raison d'un point isoélectrique élevé de la laine et du polyamide 6,6. Les groupements fonctionnels de l'acrylique résultent d'un point isoélectrique de 3, tandis que le polyester n'a pas de point isoélectrique dans cette gamme de pH.

Le potentiel zêta n'est donc pas constant pour un polymère donné, mais dépend notamment de son procédé de fabrication [JAC 85]. En effet, le potentiel zêta est également influencé par la présence d'impuretés, d'additifs ou d'agents de finition [CAM 01; TAN 08].

La Figure I-20 montre l'évolution du potentiel zêta de PP en fonction du pH, pour différents traitements physiques de surface, à savoir par plasma ou par flamme. Les courbes de potentiel zêta en fonction du pH montrent le comportement attendu pour le polypropylène non modifié [GRU 95; JAC 98] : bien que le polypropylène non modifié n'ait pas de groupements fonctionnels dissociables, son point isoélectrique (IEP) se situe en milieu acide, autour de pH 4. Ceci peut être expliqué par une adsorption préférentielle des anions de la solution, c'est-à-dire les ions OH⁻ issus de l'autodissociation de l'eau, ce qui crée une charge de surface négative.

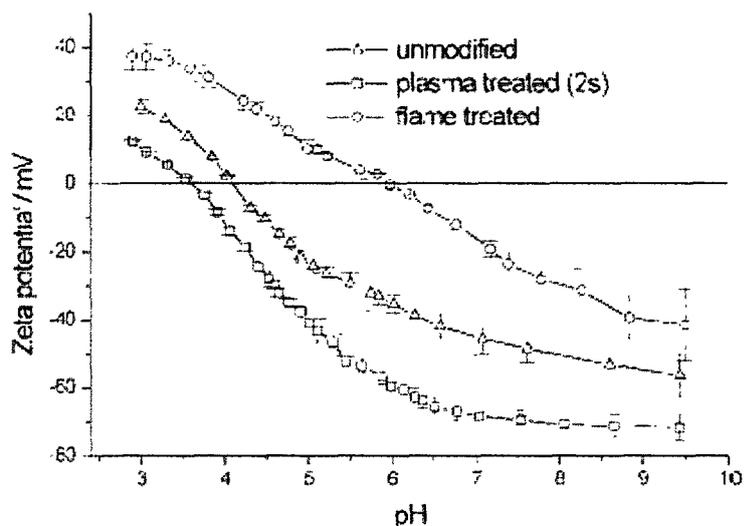


Figure I-20: Potentiel zêta du poly(propylène) en fonction du pH de la solution d'électrolyte (1.10^{-3} M KCl) : poly(propylène) non modifié : triangles; traité par plasma : carrés; traité à la flamme : cercles). [FRA 99]

Les deux différents traitements ont un effet significatif sur les courbes de potentiel zêta. La courbe du polypropylène traité par plasma est déplacée vers des conditions plus acides, le point isoélectrique étant à pH 3,6. En revanche, la courbe de l'échantillon traité par flamme est déplacée vers des conditions plus basiques et le point isoélectrique est à pH 6,0. Cela implique que les deux traitements créent différents groupements polaires à la surface du polypropylène : des groupements acides dans le cas du traitement par plasma et un excès de groupements basiques par traitement à la flamme [FRA 99].

b. Composition de la phase liquide (nature et concentration en électrolytes, et pH)

Le Tableau I-7 nous indique que le potentiel zêta des fibres les plus communément utilisées est négatif dans l'eau distillée et pour différentes concentrations en solutions d'électrolytes de KCl (pH des mesures non spécifié).

Fibre	Potentiel zêta (mV)			
	H ₂ O	10 ⁻⁴ N KCl	10 ⁻³ N KCl	10 ⁻² N KCl
Pâte à papier	-	-22	-14	-8
Coton	-28	-32	-22	-9
Acétate de cellulose	-52	-58	-38	-18
Triacétate de cellulose	-37	-52	-35	-12
Polyamide 6	-37	-42	-37	-28
Polyéthylène téréphtalate	-52	-61	-58	-39
Polyacrylonitrile	-19 à -60	-31 à -54	-29 à -58	-25 à -30

Tableau I-7: Potentiel zêta de fibres commerciales dans l'eau distillée et différentes concentrations en solution d'électrolyte KCl [JAC 85]

L'épaisseur de la double couche dépend de la concentration en ions de la solution électrolytique et peut être calculée à partir de la force ionique du milieu. Plus la force ionique est importante, plus la double couche devient fine et plus le potentiel zêta diminue.

La valence des ions aura également une influence sur l'épaisseur de la couche double. Jacobash et al. [JAC 85] ont observé que le potentiel zêta dépend de la valence des cations de la solution d'électrolyte : ce dernier tend vers des valeurs de plus en plus négatives avec l'augmentation du degré de valence et le rayon de l'ion. Ce phénomène peut être expliqué par une différence d'absorption de ces différentes solutions d'électrolytes à la surface d'un solide [BIS 07; JAC 85].

III. Fonctionnalisation antibactérienne de structures textiles

L'établissement des microorganismes sur les textiles est favorisé pour plusieurs raisons. En effet, les textiles offrent une grande surface spécifique permettant une bonne adhésion et également d'excellentes propriétés de rétention d'eau, surtout les fibres naturelles comme les fibres cellulosiques, et en particulier le coton [SCO 05]. De plus, la température et l'humidité d'un textile en contact avec la peau offrent des conditions optimales pour la croissance de la plupart des microorganismes.

Les matières textiles peuvent être exposées à une contamination par des microbes (bactéries, champignons, algues) au cours de leur production, de leur utilisation ou bien pendant leur stockage. L'attaque microbienne des textiles et leur croissance au sein de ces structures entraînent une perte des propriétés fonctionnelles (élasticité et ténacité), des changements de couleur et d'apparence (décoloration) et peut provoquer la formation d'odeurs désagréables produites par décomposition bactérienne de la sueur et d'autres fluides corporels [HEI 07; SCH 04].

Ainsi, la fonctionnalisation antimicrobienne des textiles vise d'une part à les protéger des dommages causés par les microorganismes (dégradation/détérioration), et d'autre part à protéger les êtres humains (utilisateurs du textile) de toute contamination de pathogènes [HEI 07].

III.1. Modes d'application des agents antibactériens sur textiles

Les traitements de finition antimicrobiens des textiles peuvent être classés en deux catégories selon leur stabilité (dans le temps ou vis-à-vis de traitements ultérieurs) et leur mode d'action face aux microbes, à savoir à action temporaire ou durable. Dans le cas d'une action temporaire, les caractéristiques biocides des tissus sont majoritairement altérées par les lavages. La durabilité du traitement de finition peut être obtenue soit par un mécanisme de diffusion lente et contrôlée, via l'incorporation d'agents antibactériens adéquats à la surface des matières textiles (action locale et diffuse) par un procédé de finition par voie humide, soit par fixation de manière covalente de ces derniers (action uniquement locale) (Figure I-21). L'intégration des agents antimicrobiens peut aussi se faire lors du processus de formation des fibres dans le cas des fibres synthétiques ou artificielles [SCH 04].

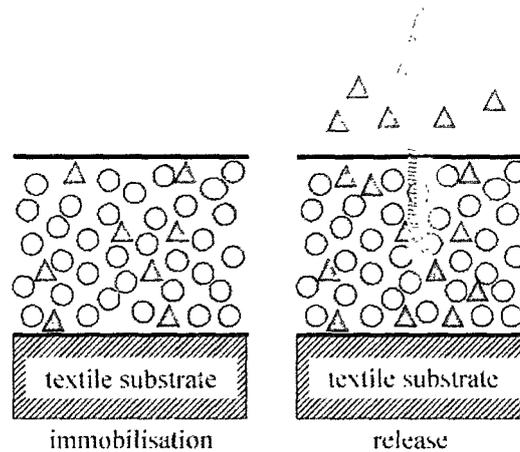


Figure I-21: Représentation schématique des deux différentes caractéristiques d'un revêtement antibactérien (adapté de [MAH 08])

Ainsi, il existe différentes technologies d'obtention de surfaces antibactériennes, par modification chimique à partir de fibres ou de structures textiles, afin de leur conférer des propriétés spécifiques qu'elles ne possèdent pas intrinsèquement, et ceci en fonction du cahier des charges (mode d'action, domaines d'application). La fonctionnalisation de ces structures est réalisée soit par :

- ❖ modification du polymère de base (par exemple, par copolymérisation);
- ❖ introduction d'additifs, organiques ou inorganiques, dans le polymère de base avant ou directement pendant le procédé de filage (traitement en masse), uniquement dans le cas des fibres synthétiques;
- ❖ traitement de surface du polymère, directement sur les surfaces textiles ou sur les fibres, en association ou non avec d'autres opérations de finition [HEI 07].

Une autre voie d'obtention de surfaces antibactériennes consiste à empêcher l'adhésion des microorganismes sur ces surfaces, par exemple en conférant aux polymères des propriétés anti-adhésives ou autonettoyantes, par modifications chimiques ou physiques (hydrofugation, activité photocatalytique, rugosité de surface,...).

L'intégration de substances antimicrobiennes dans les fibres peut également intervenir lors de la teinture. Dans ce cas, l'agent antimicrobien se comporte comme un colorant et diffuse à partir d'une phase aqueuse vers la fibre [KER 10]. Cette fonctionnalisation est applicable sur tous types de fibres et peut se faire sur étoffes [HEI 07].

Malgré la longue liste d'exigences, une variété de substances chimiques peut être utilisée pour produire des textiles à propriétés antimicrobiennes. Cependant, de nombreux produits antimicrobiens qui étaient autrefois utilisés pour les textiles sont maintenant

strictement réglementés en raison de leur toxicité et des dommages qu'ils ont sur l'environnement [SCH 04].

III.1.1. Traitement en masse

L'incorporation de l'agent antibactérien dans le polymère liquide (fondu, en solution dans un solvant, ou dans l'eau) s'effectue avant filage, c'est-à-dire lors de la phase d'extrusion des compounds. Il est alors possible d'introduire des charges minérales telles que des molécules de zéolithe dans la fibre, qui par libération d'oxygène actif assureront la propriété antibactérienne. Une bonne adéquation de ces substances actives avec les conditions de process (solvant, pH acide ou basique, stabilité chimique et thermique) s'avère donc nécessaire, en vue d'obtenir une bonne dispersion (sans agglomérats). L'agent antibactérien peut se retrouver aussi bien à l'intérieur des fibres qu'à leur surface. Il est donc essentiel, pour une action optimale envers les microorganismes, qu'une diffusion de l'agent antibactérien s'établisse vers la surface. Une répartition homogène au sein des fibres ou à leur surface constitue également un facteur important dans l'efficacité de l'activité antibactérienne [HEI 07]. A l'inverse de l'adjonction de charges, il est également possible de filer directement des fibres possédant intrinsèquement des propriétés antibactériennes, telles que les fibres de chitosan [KNI 06].

L'efficacité antibactérienne dépend de la concentration en agent actif, de sa résistance thermique, de la stabilité des liaisons physiques et chimiques entre les fibres et les additifs, des agents de surface, de la résistance aux solvants et du pouvoir de migration à la surface des fibres. Le polypropylène, par exemple, est extrudé à des températures relativement basses, ce qui limite les risques de dégradation lors de la fonctionnalisation antimicrobienne en voie fondue [HEI 07].

III.1.2. Ajout par simple dépôt

Le dépôt de formulation contenant l'agent antibactérien s'effectue à la surface des fibres sans liant, par pulvérisation, foulardage, enduction ou épuisement (ex : tissus en nylon enduit d'argent [MAC 87]). Bien que ce procédé d'application induise inévitablement un faible accrochage ainsi qu'une faible résistance aux frottements et aux solvants du principe actif, cette technologie a l'avantage de procurer une libération rapide dans le milieu environnant ainsi qu'une activité antibactérienne importante sur une courte durée. Par conséquent, des interactions avec les systèmes biologiques s'établissent [BOT 97; BOT 99].

Cette technologie concerne notamment les pansements ou bandages pour le traitement des plaies ou bien les champs opératoires, pour éviter toute contamination par des germes [OVI 01], voire même favoriser le processus de guérison ou de cicatrisation des plaies.

Les antimicrobiens à libération contrôlée, tels que des composés organiques à base d'argent ou minéraux (zéolites), appliqués par simple dépôt, peuvent également se révéler être des candidats prometteurs puisqu'ils peuvent directement être incorporés aux fibres lors du filage [SCH 04].

Des textiles imbibés d'agents antimicrobiens pour le traitement ou la prévention d'infection peuvent par exemple être obtenus par imprégnation d'un pansement traditionnel (gaze de paraffine) dans un hydrogel contenant des agents antimicrobiens. Tel est le cas du pansement Urgotul SSD qui comprend une trame polyester imprégnée de carboxyméthylcellulose, de vaseline et de sulfadiazine d'argent (3,75 %) [RAJ 09].

III.1.3. Apprêtage au moyen d'un liant ou avec des polymères antibactériens

Pour augmenter l'adhérence du post-traitement et donc l'immobilisation de l'agent antibactérien au textile (abrasion, lavages), l'adjonction d'un liant dans la formulation est souvent employée, assurant ainsi une meilleure résistance à l'entretien (vs dépôt sans liant) mais une efficacité moindre (accessibilité). L'application de la formulation antibactérienne avec liant peut également être réalisée par pulvérisation, foulardage (imprégnation), enduction ou trempage, mais aussi par impression, suivie dans tous les cas d'une étape de réticulation. Par exemple, Kim et al. [KIM 98] ont procédé à la fonctionnalisation de tissus de coton avec un dérivé quaternaire de chitosan par foulardage, en utilisant comme liant le diméthylol-dihydroxy-éthylène urée (DMDHEU) ou une résine polyuréthane afin d'améliorer la résistance au lavage [HEI 07].

La fonctionnalisation de surfaces textiles par immobilisation de polymères antimicrobiens [KUR 07] s'avère intéressante en cas de contact direct avec la peau, comme les pansements [RAJ 09] ou les sous-vêtements, pour lesquels une bonne tenue au lavage des substances actives est nécessaire de telle sorte qu'aucun relargage ne se produise.

La production et l'analyse des polymères antimicrobiens sont largement décrites dans la littérature scientifique et les brevets [KEN 98; RAN 89]. Toutefois, l'application des polymères en tant que principe actif antimicrobien sur les textiles, n'est à ce jour que peu exploitée dans l'industrie textile. En effet, seuls quelques types de polymères antimicrobiens sont utilisés pour obtenir des fibres textiles antimicrobiennes (chitosan, organosilane modifié

présentant des groupements phosphonium ou ammonium,...). Certains polymères sont transformés directement sous forme de fibres tandis que d'autres sont utilisés comme traitement de surface des fibres textiles [HEI 07].

III.1.4. Greffage chimique

La substance antimicrobienne peut être liée de façon covalente sur les fibres. Ceci peut être réalisé soit par greffage et polymérisation d'un monomère antimicrobien, soit par polymérisation directe de ce dernier sur la fibre, comme cela a été étudié par Kanazawa et al. [KAN 94] avec le chlorure de 3-(triméthoxysilyl)propyltrialkylphosphonium (organosilane modifié présentant des groupements phosphonium) sur des fibres de coton.

Le chlorure de 3-(triméthoxysilyl)propyldiméthyl-octadécylammonium (Aegis de Devan Chemicals) peut être appliqué par foulardage, avec une étape de cuisson pour former un revêtement de siloxane sur la surface de la fibre. Ce revêtement immobilise la partie antimicrobienne de la molécule (l'ammonium quaternaire) et offre la durabilité nécessaire aux lavages [SCH 04].

L'utilisation d'un agent de réticulation ou d'une réaction entre les fonctionnalités du polymère et la fibre (réaction entre le polyéthylèneimine et les groupements hydroxyles ou amines du coton, du nylon ou de la laine) décrites par Lin et al. [LIN 03a&b], permettent une fixation permanente de l'agent antimicrobien. Via la technologie de traitement de surface par plasma, il sera facile et aisé d'augmenter le nombre et la nature des fonctions présentes à la surface des fibres [HEI 07].

III.1.5. Microencapsulation

La microencapsulation permet d'isoler un produit du milieu extérieur au moyen d'une membrane, soit dans une optique de stockage (réservoir) pour protéger la substance encapsulée (toxicité, incompatibilité avec le support ou l'environnement), soit en vue d'assurer une libération progressive (continue ou non) du produit encapsulé dans le milieu environnant sous l'effet d'une action mécanique (pression), de la chaleur ou d'une variation de pH. Ces microcapsules sont généralement appliquées sur des structures textiles par fixation au moyen d'un liant par foulardage, enduction, pulvérisation, ou épuisement. Citons en exemple les textiles parfumés et les textiles contenant un principe actif (antibactérien, antifongique, anti-insectes, anti-acariens).

Des microcapsules à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou polyméthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique (PMMA-co-MAA) ont été produites en utilisant la méthode émulsification/évaporation du solvant. Le Triclosan®, en tant qu'agent antimicrobien modèle, a été incorporé dans ces microcapsules et a été testé via le test de diffusion en milieu gélosé [HEI 07].

Les textiles antimicrobiens peuvent être utilisés comme produits thérapeutiques pour soulager plusieurs maladies par libération transdermique de substances actives. Des revêtements libérant des composés antimicrobiens [MAH 04] ou des systèmes de diffusion contrôlée de médicament [LOP 07] en sont des exemples typiques. Pour de tels systèmes, la diffusion du principe actif doit donc être établie suffisamment rapidement pour garantir une efficacité suffisante, tout en étant toutefois suffisamment lente pour garantir un délai d'efficacité suffisant. Appliquée sur des textiles susceptibles d'être lavés, l'élimination ou l'inhibition de la substance active au cours des lavages devra être empêchée. Tous ces facteurs peuvent être ajustés dans une certaine mesure par la composition de la formulation antibactérienne [RAJ 09].

III.2. Influence du support

Les textiles sont des entités en trois dimensions avec des vides et des zones non vides. Les propriétés physiques et chimiques du textile, la forme et les caractéristiques de la surface de la bactérie contribuent à contrôler le mouvement des microorganismes à travers ces structures poreuses. Bien que la transmission des microorganismes puisse se produire avec ou sans liquide, la présence de liquides facilite le transfert microbien et augmente donc la probabilité d'une infection. Pour examiner le mécanisme de transmission de bactéries, il faut considérer le mouvement du liquide à travers le textile (mouillage, adsorption, absorption par capillarité). C'est la combinaison de ces facteurs qui détermine le mouvement d'un liquide à travers un textile. La relation entre la tension superficielle du fluide ($\sim 70-72$ mN/m pour l'eau ; ~ 42 mN/m pour le sang et ~ 22 mN/m pour l'alcool isopropylique) et l'énergie de surface du textile régit le phénomène d'adsorption, première étape dans le processus de transmission, et définit l'angle de contact du fluide avec la surface. Plus cet angle sera grand, moins l'adsorption aura lieu. La détermination de l'angle de contact de la surface textile avec les liquides est difficile, notamment en raison des irrégularités de surface [SCO 05].

Les propriétés physiques (longueur des fibres plus ou moins grande) ou morphologiques (sections ou surfaces plus ou moins régulières) de la surface de la fibre influent également sur l'efficacité des propriétés barrières [SCO 05].

III.3. Influence du principe actif

Des textiles en coton ou en polyester traités par dépôt d'une solution colloïdale à base de nanoparticules d'argent montrent une excellente activité antimicrobienne contre les bactéries à Gram positif et à Gram négatif : seulement 0,006 à 0,5 ppm seraient en mesure d'inhiber efficacement la croissance bactérienne [LEE 03; LEE 04]. La grande surface de ces particules permet ainsi d'aboutir à une réduction effective des bactéries pour une teneur minimale en métal noble. La combinaison de particules d'argent et de chitosan dans des matrices poreuses de silice s'avère également avantageuse, notamment dans le développement de revêtements antimicrobiens pour nontissés utilisés en filtration de l'air [NAK 04].

Les matériaux polymériques sont non volatiles, chimiquement stables et ne passent pas à travers la peau de l'homme ou de l'animal. Les propriétés antibactériennes sont souvent liées à l'introduction de fonctions ammonium, imitant les polypeptides (macromolécules naturelles antibactériennes) ou de groupes phosphonium. Les polymères à base de chitosan sont connus pour fournir une certaine efficacité antimicrobienne aux textiles, en particulier si celui-ci est modifié avec des groupements ammonium quaternaire. Ces polymères peuvent être obtenus par polymérisation du monomère portant une telle fonction ou par greffage sur un pré-polymère.

Les textiles médicaux sont traités avec du chitosan et des polymères fluorés pour résister à la fois aux microbes et aux fluides corporels (sang en particulier) [JAN 09; JAY 10; ENE 06; LEE 99; TSE 09]. Le chitosan, biopolymère cationique obtenu par traitement alcalin de la chitine issue de la carapace des crustacés [LIM 03], convient pour des applications médicales car il est efficace sans induire de résistance bactérienne. Une utilisation peut être des matériaux filtrants pour dispositifs de climatisation dont la perte de fonction survient suite à une attaque microbienne [HEI 07]. L'inhibition de la croissance des champignons, des levures et des bactéries par des formulations à base de chitosan est signalée en milieu acide [BEG 99; GER 04; RAB 97]. En plus des propriétés antimicrobiennes, les textiles imprégnés de chitosan offrent des propriétés dermatologiques avantageuses de part sa grande biocompatibilité, telles que l'aide à la vascularisation et à la cicatrisation, sans être allergisants ni toxiques, et sa biodégradabilité. En raison de la solubilité du chitosan dans

l'eau, l'application de chitosan pur pour l'ennoblissement textile engendre une durabilité insuffisante du traitement aux lavages. Ainsi, l'incorporation de ce biopolymère dans des formulations à base de silice vise à améliorer la tenue aux lavages et à stabiliser le pH optimum pour l'action biocide [HAU 05]. De plus, l'activité antimicrobienne du chitosan peut être amplifiée par méthylation des groupes amines à des structures quaternaires (triméthylammonium). Le chitosan modifié peut alors être appliqué par microencapsulation ou par liaison réactive à la cellulose et par réticulation [SCO 05]. Les fibres de chitosan peuvent aussi être combinées avec des ions métalliques (composés de zinc ou de cuivre), comme c'est le cas pour certains types de pansements (par chélation des ions métalliques aux fibres contenant des groupements amines), présentant d'excellentes propriétés antimicrobiennes et s'avérant très efficaces dans la prévention de la prolifération bactérienne [RAJ 09].

Des textiles antimicrobiens sont également obtenus à partir de revêtements photoactifs à base de nanoparticules de TiO_2 , par destruction des germes via un processus d'oxydation sous une exposition lumineuse [BOZ 05; QI 07; RAJ 06]. Au cours de l'irradiation de textiles en coton fonctionnalisés avec des nanoparticules de TiO_2 , il a pu être observé une réduction du nombre de germes de *Staphylococcus aureus* ou d'*Escherichia coli* supérieure à 95 %. Même après 50 cycles de lavage, l'effet antimicrobien est toujours présent [XU 06].

Les revêtements non diffusibles sont soit réalisés par une liaison covalente directe du biocide ou par enrobage total ou partiel de la matrice par la solution de polymères biocides [AND 07; HAU 05], généralement à base de composés polycationiques ou d'ammonium quaternaire (AQ). L'effet antimicrobien des surfaces cationiques réside dans l'interaction de la molécule cationique avec les phospholipides anioniques de la membrane cellulaires des microorganismes. Cette interaction est censée augmenter la perméabilité de la paroi des cellules, au point d'entraîner leur mort [SCH 04].

III.4. Influence de la méthode d'application

Kanazawa et al. [KAN 94] ont étudié les propriétés antibactériennes d'un organosilane modifié présentant des groupements phosphonium, par polymérisation directe sur des fibres de coton. Une réduction de 7 log CFU mL/L a été observée après un temps de contact de 30 minutes avec un phosphonium quaternisé portant de longues chaînes alkyles (au moins huit atomes de carbone).

Klibanov et al. [KLI 07] ont immobilisé un polymère de haut poids moléculaire, un polyéthylènimine alkylé avec des fonctions ammoniums quaternaires, sur différents types de fibres (coton, laine, nylon ou polyester) par réaction organique. L'activité a été testée contre les bactéries et les champignons, conduisant à une réduction de 2 log CFU mL/L. Aucune variation significative de l'activité n'a été observée après plusieurs lavages. Selon une stratégie similaire, le traitement antimicrobien peut être combiné avec un hydrofuge sur des tissus de coton. Un simple revêtement permet de conserver une certaine activité antimicrobienne.

III.5 Conclusion

Les applications pratiques de cette étude se situent principalement dans le domaine de la filtration particulaire de l'air, qu'elle soit collective ou individuelle. Une attention particulière est portée à la filtration de contaminants de taille nanométrique potentiellement dangereux, tels que des germes microbiens. Les textiles filtrants nontissés représentent aujourd'hui la technologie la plus utilisée pour filtrer mécaniquement les particules de taille sub-microniques (entre 0,1 et 1 μ m). A cette première voie technologique, nous nous proposons d'évaluer l'intérêt d'une filtration biocide associée à la filtration mécanique. Notre étude portera donc sur l'élaboration et la caractérisation de la fonctionnalisation antimicrobienne de médias fibreux complexes, qui permettront à terme le traitement combiné de particules inertes (aérosols) et biologiques (bioaérosols). Ainsi, nous nous focaliserons sur une technologie de modification de surface des médias filtrants nontissés par dépôt au moyen d'une imprégnation. Un intérêt particulier sera porté à l'accroche, à la détermination de la présence des divers agents antimicrobiens appliqués (dosage des eaux de lavage, potentiel zêta) et à leur efficacité antibactérienne, ainsi qu'à l'influence de ce traitement de surface sur les propriétés intrinsèques du matériau.

Références bibliographiques

- [ADA 97] Adamson A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th Edition, John Wiley & Sons, 1997, p. 352-361.
- [AND 07] Andresen M., Stenstad P., Moretro T., Langsrud S., Syverud K., Johansson L.-S. and Stenius P. *Nonleaching Antimicrobial Films Prepared from Surface-Modified Microfibrillated Cellulose*. *Biomacromolecules*, 2007, 8, p. 2149-2155.
- [ANG 10] Schéma de la structure de la paroi de bactéries à Gram positif et à Gram négatif, consultable en octobre 2010 à partir du lien suivant :
<http://www.angelsplus.com/ArticleGramStain.htm>
- [ARM 64] Armstrong J.A. and Froelich E.J. *Inactivation of Viruses by Benzalkonium Chloride*. *Applied microbiology*, 1964, Vol. 12. No. 2, p. 132-137.
- [BAR 93] Baron P.A. and Willeke K. *Aerosol measurement: Principles, Techniques and Applications*. New York, Van Nostrand Reinhold, 1993, 876 p.
- [BEG 99] Begin A. and Van Calsteren M.-R. *Antimicrobial films produced from chitosan*. *Int. J. Biol. Macromol.*, 1999, 26, p. 63-67.
- [BEL 02] Bellmann C., Klinger C., Opfermann A., Böhme F. and Adler H.-J.P. *Evaluation of surface modification by electrokinetic measurements*. *Progress in Organic Coatings*, 2002, 44, p. 93-98.
- [BEM 93] Bémer D., Régnier R., Callé S., Thomas D., Simon X. and Appert-Collin J.C. *Filtration des aérosols – Performances des médias filtrants*. INRS – Hygiène et sécurité du travail, ND 2241 – 202 – 06, 2006.
- [BEV 81] Beveridge T.J. *Ultrastructure, chemistry and function of the bacterial wall*. *Int Rev Cytol*, 1981, 72, p. 229-317.
- [BEV 99] Beveridge T.J. *Structures of Gram-negative cell walls and their derived membrane vesicles*. *J Bacteriol*, 1999, 181, p. 4725-33.
- [BIS 07] Bišćan J. *Electrokinetic Data: Approaches, Interpretations and Applications*. *Croatica Chemica Acta*, 2007, 80 (3-4), p. 357-365.
-

- [BLO 77] Block S.S. *Definition of terms*. In: Disinfection, Sterilisation and Preservation. Philadelphia, Lea & Febiger: 2005, p. 1025-1029.
- [BON 05] Bonnard N., Brondeau M.-T., Falcy M., Protois J.-C. and Schneider O. *Fiche toxicologique FT 253 : Chlorures d'alkyldiméthylbenzylammonium*. INRS, 2005, 6 p.
- [BOT 97] Böttcher H., Kallies K.-H. and Haufe H. *Model investigations of controlled release of bioactive compounds from thin metal oxide layers*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 1997, 8, p. 661-654.
- [BOT 99] Böttcher H., Jagota C., Trepte J., Kallies K.-H. and Haufe H. *Sol-gel composite films with controlled release of biocides*. J. Controlled Release, 1999a, 60, p. 57-65.
- [BOU 08] Bouloussa O., Rondelez F. and Semetey V. *A New, Simple, Approach to Confer Permanent Antimicrobial Properties to Hydroxylated Surfaces by Surface Functionalization*. Chemical Communications, 2008, 8, p. 951-953.
- [BOZ 05] Bozzi A., Yuranova T., Guasaquillo I., Laub D. and Kiwi J. *Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ at low temperatures under daylight irradiation*. J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, 174, p. 156-164.
- [BRI 89] Briant J. *Phénomènes d'interface, agents de surface - Principes et modes d'action*. Technip, 1989.
- [BRI 07] Brizzolara R.A. and Stamper D.M. *The effect of covalent surface immobilization on the bactericidal efficacy of a quaternary ammonium compound*. Surface and Interface Analysis, 2007, 39, p. 559-566.
- [BUR 95] Burge H.A. *Bioaerosols*. In Indoor Air Research Series Lewis Publisher, Boca Raton, Florida, 1995, 318 p.
- [BUR 02] Burns N.L.. *Measurement of electrokinetic phenomena in surface chemistry* (Chapter 19). In Handbook of applied surface and colloid chemistry, John Wiley & Sons, 2002, Vol.1-2, p. 371-382.
- [CAM 01] Campagne C. *Etude de l'adhésion de latex sur des fibres dans les nontissés liés par voie chimique*. Thèse, Université de Lille 1, 2001.

- [CHE 99] Chen C.Z., Beck-Tan N.C. and Cooper S. *Incorporation of dimethyldedecylammonium chloride functionalities onto poly(propylene imine) dendrimers significantly enhances their antibacterial properties*. Chem. Commun., 1999, p. 1585-1586.
- [CHE 00] Chen C.Z., Beck-Tan N. C., Dhurjati P., Von Dyk T.K., LaRossa R.A. and Cooper S.L. *Quaternary ammonium functionalized poly(propylene imine) dendrimers as effective antimicrobials: Structure-activity studies*. Biomacromolecules, 2000, 1, p. 473-480.
- [DEG 02] De Gennes P.-G., Brochart-Wyart F. and Quéré D. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Éd. Belin, Collection Échelles, 2002, 256 p.
- [DEL 02] Delgado A.V., Gonzalez-Caballero F., Hunter R.J., Koopal L.K. and Lyklema J. *Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena*. Pure Appl. Chem., 2005, Vol. 77, No. 10, p. 1753–1805.
- [DUV 89] Duval J. *Classification et mécanisme d'action des agents antibactériens*. Bactériologie médicale, 1989, p. 273–296.
- [ECE 10a] Directive Européenne « Biocides » 98/8/EC. Consultable en octobre 2010 à partir du lien suivant : <http://ec.europa.eu/environment/biocides/>
- [ECE 10b] Directive Européenne « R.E.A.C.H ». Consultable en octobre 2010 à partir du lien suivant : http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/index_fr.htm
- EDANA (European Disposables and Nonwovens Association). Glossary.
<http://www.edana.org/content/default.asp?PageID=75&DocID=2228>
- [ELS 06] Elsner P. *Antimicrobials and the skin physiological and pathological flora*. Curr. Probl. Dermatol., 2006, 33, p. 35-41.
- [ENE 06] Enescu D. *Use of Chitosan in Surface Modification of Textile Materials*. Roumanian Biotechnological Letters. 2008, Vol. 13, No. 6, p. 4037-4048.
- [ESC 10] Cliché MEB de *Escherichia coli*. Consultable en octobre 2010 à partir du lien suivant : http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:EscherichiaColi_NIAID.jpg
- [FAR 06] Farnsworth J.E., Goyal S.M., Kim S.W., Kuehn T.H., Raynor P.C., Ramakrishnan M.A., Anantharaman S. and Tang W. *Development of a Method for Bacteria and Virus Recovery from Heating, Ventilation, and Air Conditioning (HVAC) Filters*. J. Environ. Monit., 2006, 8 (10), p. 1006-1013.
-

- [FLE 95] Fleurette J. and Freney J. *Antiseptie et désinfection*. Paris, Editions ESKA, 1995.
- [FRA 99] Frank J., Simon F. and Schmitt F. *Characterization of the interfacial properties of modified polypropylene*. Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, 1, p. 3865-3869.
- [GAO 08] Gao Y. and Cranston R. *Recent advances in antimicrobial treatments of textiles*. Textile Research Journal, 2008, 78(1), p. 60-72.
- [GER 04] Gerasimenko D.V., Avdienko I.D., Bannikova G. E., Zueva O.Y. and Varlamov V.P. *Antibacterial Effects of Water-Soluble Low-Molecular-Weight Chitosans on Different Microorganisms*. Appl. Biochemistry Microbiology, 2004, 40, p. 253-257.
- [GOT 02] Gottenbos B., Van der Mei H.C., Klatter F., Nieuwenhuis P. and Busscher H.J. *In vitro and in vivo antimicrobial activity of covalently coupled quaternary ammonium silane coatings on silicone rubber*. Biomaterials, 2002, 23, p. 1417-23.
- [GOU 08] Gouda M. and Ibrahim N.A. *New Approach for Improving Antibacterial Functions of Cotton Fabric*. Journal of Industrial Textiles, 2008, 37(4), p. 327-339.
- [GRA 05] Grancaric A.M., Tarbuk A. and Pusic T. *Electrokinetic properties of textile fabrics*. Color. Technol., 2005, 121, p. 221-227.
- [GRA 09] Grancaric A.M., Tarbuk A. and Kovacek I. *Nanoparticles of activated natural zeolite on textiles for protection and therapy*. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 2009, 15 (4), p. 203-210.
- [GRU 95] Grundke K., Jacobasch H.-J., Simon F. and Schneider S.T. *Physico-chemical properties of surface-modified polymers*. J. Adhesion Sci. Technol., 1995, Vol 9, No 3, p. 327-350.
- [GUT 09] Gutarowska B. and Michalski A. *Antimicrobial Activity of Filtrating Meltblown Nonwoven with the Addition of Silver Ions*. Fibres and Textiles in Eastern Europe 2009, 17, No. 3 (74), p. 23-28.
- [HAN 91] Hancock I.C. *Microbial Cell Surface Architecture*. In Microbial Cell Surface Analysis : Structural and Physicochemical Methods. N. Mozes, P. S. Handley, H. J. Busscher, and P. G. Rouxhet (ed.), 1991, p. 21-59.

- [HAU 05] Haufe H., Thron A., Fiedler D., Mahltig B. and Böttcher H. *Biocidal nanosol coatings*. Surf. Coat. Int. B: Coatings Transactions, 2005, 88, p. 55-60.
- [HEI 07] Heine E., Knops H.G., Schaefer K., Vangeyte P. and Moeller M. *Antimicrobial functionalisation of textile materials*. In Multifunctional barriers for flexible structure: textile, leather, and paper, Springer Series in Materials Science, Vol. 97, 2007. p. 23-38.
- [HIN 99] Hinds W.C. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. New York, John Wiley & Sons, 1999, 424 p.
- [HIT 06] Hitchcock P.J. et al. *Improving Performance of HVAC Systems to Reduce Exposure to Aerosolized Infectious Agents in Buildings; Recommendations to Reduce Risks Posed by Biological Attacks*. Biosecurity and Bioterrorism: Biodefense strategy, practice and science, 2006, Vol 4, No 1, p. 41-54.
- [HOC 09] Hockenberger A.S. *Surface modification of textiles* (Chapter 11). Woodhead Publishing Limited, 2009, p. 257-268.
- [HOF 06] Höfer D. *Antimicrobial textiles, skin-borne flora and odour*. Curr. Probl. Dermatol., 2006, 33, p. 67-77.
- [HUA 00] Huang W. and Leonas K.K. *Evaluating a One-Bath Process for Imparting Antimicrobial Activity and Repellency to Nonwoven Surgical Gown Fabrics*. Textile Research Journal, 2000, 70(9), p. 774-782.
- [HUG 71] Hugo W.B. *Inhibition and destruction of the microbial cell*. London, Academic Press Ed., 1971.
- [HUT 07] Hutten I.M. *Handbook of Non-Woven Filter Media*. Butterworth Heinemann Ed., 2007, 496 p.
- [IOA 07] Ioannou C.J., Hanlon G.W. and Denyer S.P. *Action of Disinfectant Quaternary Ammonium Compounds against Staphylococcus aureus*. Antimicrobial agents and Chemotherapy, 2007, Vol. 51, No. 1, p. 296–306.
- [ISQ 72] Isquith A.J., Abbott E.A. and Walters P.A. *Surface-bonded antimicrobial activity of an organosilicon quaternary ammonium chloride*. Appl Microbiol, 1972, 24, p. 859–63.
-

- [JAC 85] Jacobash H.-J., Bauböck G. and Schurz J. *Problems and results of zeta-potential on fibers*. Colloid and Polymer Science. 1985, 263, p. 3-24.
- [JAC 98] Jacobasch H.-J., Simon F. and Weidenhammer P. *Adsorption of ions onto polymer surfaces and its influence on zeta potential and adhesion phenomena*. Colloid Polym Sci., 1998, 276, p. 434-442.
- [JAN 09] Janjic S., Kostic M., Vucinic V., Dimitrijevic S., Popovic K., Ristic M. and Skundric P. *Biologically active fibers based on chitosan-coated lyocell fibers*. Carbohydrate Polymers, 2009, 78, p. 240-246.
- [JAY 10] Jayakumar R., Prabakaran M., Nair S.V. and Tamura H. *Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications*. Biotechnology Advances, 2010, 28, p. 142-150.
- [JEO 05] Jeong S.H., Hwang Y.H. and Yi S.C. *Antibacterial properties of padded PP/PE nonwovens incorporating nano-sized silver colloids*. Journal of Materials Science, 2005, 40, p. 5413-5418.
- [JIN 94] Jinkins R.S. and Leonas K.K. *Influence of a polyethylene glycol treatment on surface, liquid barrier and antibacterial properties*. Textile chemist and colorist, 1994, 26(12) p. 25-29.
- [JOL 95] Joly B. *La résistance microbienne à l'action des antiseptiques et désinfectants*. Dans : Antisepsie et désinfection, Fleurette J., Freney J. et Reverdy M.E. (Eds), Editions Eska, 1995, p. 52-65.
- [JOS 09] Joshi M, Ali S.W. and Purwar R. *Ecofriendly antimicrobial finishing of textiles using bioactive agents based on natural products*. Indian Journal of Fibre and Textile Research, 2009, 34, p. 295-304.
- [KAN 94] Kanazawa A., Ikeda I. and Endo I. *Polymeric phosphonium salts as a novel class of cationic biocides. VI. Antibacterial activity of fibres surface-treated with phosphonium salts containing trimethoxysilane groups*. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 52, p. 641-647.
- [KAY 08] Kayser F.-H. and Bottger E. *Morphologie et ultrastructure des bactéries*. In Manuel de poche de Microbiologie médicale, Flammarion Médecine-Sciences, 2008, p. 162-175.
-

- [KEN 98] Kenawy E.-R., Abdel-Hay F.I., El-Shanshoury A.E.-R.R. and El-Newehy M.H. *Biologically active polymers: synthesis and antimicrobial activity of modified glycidyl methacrylate polymers having a quaternary ammonium and phosphonium groups*. Journal of Controlled Release, 1998, 50, p. 145–152.
- [KEN 07] Kenawy E.-R., Worley S.D. and Broughton R. *The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State-of-the-Art Review*. Biomacromolecules, 2007, 8(5), p. 1359-1384.
- [KER 10] Kerkeni A. *Biofonctionnalisation de structures fibreuses en PET avec des molécules d'origine biologique*. Thèse, Université de Valenciennes et du Haut Cambrésis, 2010.
- [KIM 98] Kim Y.H., Choi H.M. and Yoon J.H. *Synthesis of a quaternary ammonium derivative of chitosan and its application to a cotton antimicrobial finish*. Textile Research Journal, 1998, 68(6), p. 428-434.
- [KIM 00] Kim Y.H. and Sun G. *Dye Molecules as Bridges for Functional Modifications of Nylon: Antimicrobial Functions*. Textile Research Journal, 2000, 70(8), p. 728-733.
- [KIR 95] Kirk-Othmer. *Quaternary ammonium compounds*. In Encyclopedia of chemical technology, 4e éd. New York, John Wiley and Sons, 1995, Vol. 8, p. 257-260 + Vol. 14, p. 181-183.
- [KLI 07] Klibanov A.M. *Permanently microbial materials coatings*. J. Mater. Chem., 2007, 17, p. 2479-2482.
- [KNI 06] Knittel D. and Schollmeyer E. *Chitosans for permanent antimicrobial finish on textiles*. Lenzinger Berichte, 2006, 85, p. 124-130.
- [KOW 98] Kowalski W.J. and Bahnfleth W. *Airborne respiratory diseases and mechanical systems for control of microbes*. HPAC Engineering, 1998, p. 34 – 48.
- [KOW 99] Kowalski W., Bahnfleth W. and Whittam T. *Filtration of airborne microorganisms: modeling and prediction*. ASHRAE Transactions, 1999, 105(2), p. 4-17.
- [KOW 02] Kowalski W. and Bahnfleth W. *Airborne-microbe filtration in indoor environments*. HPAC Engineering, 2002, 74(1), p. 57-69.

- [KUD 08] Kudin K.N. and Car R. *Why are water-hydrophobic interfaces charged?* Journal of the American Chemical Society, 2008, 130, p. 3915-3919.
- [KUR 05] Kuroda K. and Degradé W.F. *Amphiphilic polymethacrylate derivatives as antimicrobial agents.* J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, p. 4128-4129.
- [KUR 07] Kurt P., Wood L., Ohman D.E. and Wynne K.J. *Highly effective contact antimicrobial surfaces via polymer surface modifiers.* Langmuir, 2007, 23, p. 4719- 4723.
- [LAL 07] Lala N.L., Ramaseshan R., Bojun L., Sundarrajan S., Barhate R.S., Ying-Jun L. and Ramakrishna S. *Fabrication of nanofibers with antimicrobial functionality used as filters: protection against bacterial contaminants.* Biotechnology and Bioengineering, 2007, 97(6), p. 1357-1365
- [LAN 06] Langerock A., White W.C., Krueger J. and Vandendaele P. *Amélioration de la qualité de l'air intérieur.* TUT n°62 (2006-2007). p. 35-41.
- [LAN 06] Lansdown, A.B.G. *Silver in health care: Antimicrobial effects and safety in use.* Curr. Probl. Dermatol., 2006, 33, p. 17-34.
- [LEE 03] Lee H.J., Yeo S.Y. and Jeong S.H. *Antibacterial effect of nanosized silver colloidal solution on textile fabrics.* J. Mater. Sci., 2003, 38, p. 2199-2204.
- [LEE 04] Lee H.J. and Jeong S.H. *Bacteriostasis of nanosized colloidal silver on polyester nonwovens.* Textile Res. J., 2004, 74, p. 442-447.
- [LEE 07] Lee J., Broughton R.M., Akdag A., Worley S.D. and Huang T.-S. *Antimicrobial Fibers Created via Polycarboxylic Acid Durable Press Finishing.* Textile Res. J., 2007, 77(8), p. 604-611.
- [LEE 99] Lee S., Cho J.S. and Cho G. *Antimicrobial and Blood Repellent Finishes for Cotton and Nonwoven Fabrics Based on Chitosan and Fluoropolymers.* Textile Research Journal, 1999, 69, p. 104-112.
- [LEO 06] Leone L. *Surface characterization of the Gram-positive bacteria Bacillus subtilis-an XPS study.* Surf. Interface Anal., 2006, 38, p. 202-205.
- [LER 07] Leroux F. *Etude des traitements par plasma à pression atmosphérique - Applications à l'industrie textile.* Thèse, Université de Valenciennes et du Haut Cambrésis, 2007.
-

- [LI 07] Li Q., Chen S.-L. and Jiang W.-C. *Durability of nano ZnO antibacterial cotton fabric to sweat*. J. Appl. Polym. Sci., 2007, 103, p. 412-416.
- [LIM 03] Lim S.-H. and Hudson S.M. *Review of Chitosan and Its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their Uses as Textile Chemicals*. J. Macromolecular Sci. Part C – Polymer Reviews, 2003, C43, p. 223-269.
- [LIN 03a] Lin J., Qiu S., Lewis K. and Klibanov A.M. *Mechanism of bactericidal and fungicidal activities of textiles covalently modified with alkylated polyethylenimine*. Biotechnology and Bioengineering, 2003, 83(2), p. 168-172.
- [LIN 03b] Lin J., Murthy S.K., Olsen B.O., Gleason K.K. and Klibanov A.M. *Making thin polymeric materials, including fabrics, microbicidal and also water-repellent*. Biotechnology Letters, 2003, 25(19), p. 1661-1665.
- [LOP 07] López T., Quintana P., Martínez J.M. and Esquivel D. *Stabilization of dopamine in nanosilica sol-gel matrix to be used as a controlled drug delivery system*. J. Non-Cryst. Solids, 2007, 353, p. 987-989.
- [MAC 87] MacKeen P.C., Person S., Warner S.C., Snipes W. and Stevens S.E. *Silver-coated nylon fiber as an antibacterial agent*. Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 1987, 31, p. 93-99.
- [MAH 04] Mahltig B., Knittel D., Schollmeyer E. and Böttcher H. *Incorporation of triarylmethane dyes into sol-gel matrices deposited on textiles*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2004, 31, p. 293-297.
- [MAH 08] Mahltig B. and Textor T. *Nanosols and Textiles*. World Scientific, 2008, p. 127-150.
- [MAR 07] Marini M., Bondi M., Iseppi R., Toselli M. and Pilati F. *Preparation and antibacterial activity of hybrid materials containing quaternary ammonium salts via sol-gel process*. Europ. Polym. J., 2007, 43, p. 3621-3628.
- [MAU 01] Maus R., Goppelsröder A. and Umhauer H. *Survival of bacterial and mold spores in air filter media*. Atmospheric environment, 2001, 35, p. 105-113.

[MCC 08] McCarty L.S. and Whitesides G.M. *Electrostatic charging due to separation of ions at interfaces: Contact electrification of ionic electrets*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47, p. 2188-2207.

[MCD 99] McDonnell G. and Russell A.D. *Antiseptics and disinfectants: Activity, action and resistance*. *Clinical Microbiology Reviews*, 1999, 12, p. 147-179.

[MIT 84] Mitscherlich E. and Marth E.H. *Microbial survival in the environment*. Berlin, Springer-Verlag, 1984, 802 p.

[MON 83] Montazer M. and Gorbanali Afjeh M. *Simultaneous X-Linking and Antimicrobial Finishing of Cotton Fabric*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103, p.178–185.

[MON 09] Montazer M. and Rangchi F. *Simultaneous antimicrobial, water and blood repellent finishing of disposal nonwovens using CTAB and fluorochemical*. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2009, 19(2), p.128–132.

[MOR 83] Morris C.E. and Welch C.M. *Antimicrobial Finishing of Cotton with Zinc Pyrithione*. *Textile Research Journal*, 1983, 53(12), p. 725–728.

[MOR 06] Morawska L. *Droplet fate in indoor environments, or can we prevent the spread of infection?* *Indoor Air*, 2006, 16, p. 335–347.

[MYE 05] Myers D. *Surfactant Science and Technology*. Third Edition, John Wiley & Sons, 2005, 400 p.

[NAK 04] Nakamura K. and Yanase T. *Air Filter*, Japanese Patent, JP7256025, 1995.

NF EN 149, Appareils de protection respiratoire – Demi-masques filtrants contre les particules – Exigences, essais, marquage – (2001), AFNOR.

NF EN 779, Filtres à air de ventilation générale pour l'élimination des particules – Détermination des performances de filtration – (2003), AFNOR.

NF EN 1040 (NF T 72-152), Antiseptiques et désinfectants chimiques. Activité bactéricide de base, tests de suspension – (1997), AFNOR.

NF EN 1822, Filtres à air à très haute efficacité et filtres à air à très faible pénétration (HEPA et ULPA) – (1998), AFNOR.

NF EN ISO 9092, Textiles. Nontissés. Définition – (1988), AFNOR.

NF T 72-101, Antiseptiques et désinfectants. Vocabulaire – (1981), AFNOR.

[ORH 07] Orhan M., Kut D. and Gunesoglu C. *Use of triclosan as antibacterial agent in textiles*. Indian Journal of Fibre & Textile Research, 2007, 32, p. 114-118.

[OVI 01] Ovington L.G. *Battling bacteria in wound care*. Home Healthcare Nurse, 2001, 19, p. 622-631.

[PAU 05] Paulus W. *Directory of microbicides for the protection of materials*. Springer – Verlag, 2005, p. 411-417 & 707-714.

[PAY 07] Payen J., Vroman P., Lewandowski M. and Perwuelz A. *Médias fibreux nontissés pour la filtration des aérosols : Techniques de fabrication, caractérisation et performances*. Congrès 1^{ères} Journées Filtration des Aérosols, Nancy, 2007.

[PER 99] Perwuelz A. *Etude du contact de liquides avec des fibres, des fils, des étoffes : applications dans les structures textiles*. Habilitation à Diriger les Recherches, Université de Lille 1, 1999.

[QI 07] Qi K, Chen X., Liu Y., Xin J.H., Mak C.L. and Daoud W.A. *Facile preparation of anatase/SiO₂ spherical nanocomposites and their application in selfcleaning textiles*. J. Mater. Chem., 2007, 17, p. 3504-3508.

[QIA 97] Qian Y., Willeke K., Ulevicius V. and Grinshpun S. *Particle reentrainment from fibrous filters*. Aerosol Science and Technology, 1997, 27(3), p. 394-404.

[RAB 97] Rabea E.I., Badawy M.E.-T., Stevens C.V., Smagghe G. and Steurbaut W. *Chitosan as Antimicrobial Agent: Applications and Mode of Action*. Biomacromolecules, 2003, 4, p. 1457-1465.

[RAJ 06] Rajagopal G., Maruthamuthu S., Mohanan S. and Palaniswamy N. *Biocidal effects of photocatalytic semiconductor TiO₂*. Colloids Surf. B: Biointerfaces, 2006, 51, p. 107-111.

[RAJ 09] Rajendran S. *Advanced textiles for wound care*. Woodhead Publishing Limited, 2009, p. 179-197.

- [RAN 89] Ranucci E., Ferruti P. and Neri M.G. *Synthesis and Preliminary Evaluation as Antimicrobial Agents of New Quaternary Ammonium Polymers*. Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 1989, 4, p. 403-409.
- [RIB 98] Ribitsch V. and Stana-Kleinscheck K. *Characterizing textile fiber surfaces with streaming potential measurements*. Textile Research Journal, 1998, 68(10), p. 701-707.
- [ROB 99] Robine E. *Fixation et survie des aerosols bactériens sur les surfaces*. Thèse, Université de Paris XII, 1999.
- [ROS 04] Rosen M.J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Third Edition, John Wiley & Sons, 2004, 464 p.
- [RUS 95] Russell A.D. *Mechanisms of bacterial resistance to biocides*. Int. Biodeterior. Biodegrad., 1995, 36, p. 247–265.
- [RUS 03] Russell A.D. *Similarities and differences in the responses of microorganisms to biocides*. Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 2003, 52, p. 750–763.
- [SCO 05] Scott R.A. *Microorganism protection* (Chapitre 16). In Textiles for protection, Woodhead Publishing Limited, 2005, p. 441-464.
- [SCH 04] Schindler W.D. *Chemical finishing of textiles*. Woodhead Publishing Limited, 2004, p. 165-174.
- [SHA 04] Shao H. *Synthesis and surface antimicrobial activity of a novel perfluorooctylated quaternary ammonium silane coupling agent*. J Fluorine Chem, 2004, 125, p. 721–724.
- [SHI 04] Shiotani J. *Sensitivity of MRSA isolated in our hospitals to various antibacterial agents: Changes over 5 years*. Japanese journal of antibiotics, 2004, 57, p. 196-203.
- [SIL 06] Silver S., Phung Le T. and Silver G. *Silver as biocides in burn and wound dressings and bacterial resistance to silver compounds*. J Ind Microbiol Biotechnol, 2006, 33, p. 627–34.
- [SIM 10] Simoncic B. and Tomsic B. *Structures of novel antimicrobial agents for textile – A review*. Textile Research Journal, 2010, 80(16), p. 1721–1737.
-

- [SMO 10] Smole M., Stana-Kleinschek K., Ribitsch V., Pointner B., Zipper P., Stakne K. and Bele M. *Electrokinetic properties of surface modified PETP fibres*. Mat Res Innovat, 2002, 6, p. 19–23.
- [SON 85] Sonnenfeld E.M., Beveridge T.J., Koch A.L. and Doyle R.J. *Asymmetric distribution of charge on the cell wall of Bacillus subtilis*. J Bacteriol, 1985, 163, p. 1167–71.
- [STA 10] Cliché MEB de *Staphylococcus aureus*. Consultable en octobre 2010 à partir du lien suivant : http://en.wikipedia.org/wiki/File:Staphylococcus_aureus_01.jpg
- [STE 02] Steichen D.S. *Cationic surfactants* (Chapter 14). In Handbook of applied surface and colloid chemistry, John Wiley & Sons, 2002, Vol.1-2, p. 310-335.
- [TAN 08] Tandon V., Bhagavatula S.K., Nelson W.C. and Kirby B.J. *Zeta potential and electroosmotic mobility in microfluidic devices fabricated from hydrophobic polymers: 1. The origins of charge*. Electrophoresis, 2008, 29, p. 1092–1101.
- [TIL 01] Tiller J.C., Liao C.-J., Lewis K. and Klibanov A.M. *Designing Surfaces that Kill Bacteria on Contact*. PNAS, 2001, 98(11), p. 5981–5985.
- [TSE 09] Tseng H.-J., Hsu S.-H., Wu M.-W., Hsueh T.-H. and Tu P.-C. *Nylon Textiles Grafted with Chitosan by Open Air Plasma and Their Antimicrobial Effect*. Fibers and Polymers, 2009, Vol.10, No.1, p. 53-59.
- [VAN 87] Van Loosdrecht M., Lyklema J., Norde W., Schraa G. and Zehnder A.J. *Electrophoretic Mobility and Hydrophobicity as a Measure to Predict the Initial Steps of Bacterial Adhesion*. Applied and environmental microbiology, 1987, 53(8), p. 1898-1901.
- [VIG 81] Vigo T.L. and Benjaminson M.A. *Antibacterial fiber treatments and Disinfection I*. Textile Research Journal, 1981, 51(7), p. 454-465.
- [VER 08] Verreault D., Moineau S. and Duchaine C. *Methods for Sampling of Airborne Viruses*. Microbiol. Mol. Biol. Rev., 2008, 72(3), p. 413-444.
- [WAL 02] Walker E.B. *Quaternary ammonium compounds* (Chapter 5). In Handbook of topical antimicrobials – Industrial applications in consumer products and pharmaceuticals, Marcel Dekker Ed., 2002.

- [WAN 09] Wang Q., Fan X., Hu Y., Yuan J., Cui L. and Wang P. *Antibacterial functionalization of wool fabric via immobilizing lysozymes*. *Bioprocess Biosyst Eng*, 2009, 32, p. 633–639.
- [WEI 93] Weiner B.B., Tscharnuter W.W. and Fairhurst D. *Zeta potential: a new approach*. Canadian mineral analysts meeting, Winnipeg, Canada. September 8-12, 1993.
- [XU 06] Xu P., Liu X., Wang W. and Chen S. *Improving the antimicrobial and UV resistant properties of cotton by the titanium hydrosol treatment*. *Appl. Polym. Sci.*, 2006, 102, p. 1478-1482.
- [YAN 10] Yang J.-Q., Hao L.-M., Wang S., Hou L.-L. and Wu J.-H. *Preparation of a Novel bio-antibacterial PET Nonwoven Fabrics and Antibacterial Activity Evaluation*. 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE), Chengdu, China, June 18-20, 2010.
- [ZOL 09] Zoller U. and Sosis P. *Production of quaternary surfactants* (Chapter 20). In *Handbook of detergency – Part F*, CRC Press, 2009, p. 365-373.

**CHAPITRE II : MATERIAUX, PROCEDES ET TECHNIQUES
DE CHARACTERISATION**

I. Introduction

Les fibres synthétiques sont aujourd'hui très largement utilisées dans les domaines de l'habillement, de l'ameublement, du médical ainsi que dans les textiles à usages techniques. Depuis de nombreuses années, les chercheurs et industriels ont contribué à élargir les champs d'application des fibres existantes en tentant de leur conférer des propriétés supplémentaires. Pour apporter ces nouvelles propriétés, des apprêts, des microcapsules (contenant des principes actifs) ou des cyclodextrines (molécules cages) sont appliqués à la surface des structures textiles. Les apprêts sont définis comme des traitements servant à donner aux textiles les propriétés d'usage final souhaitées. Celles-ci peuvent inclure des propriétés relatives à l'effet visuel, au toucher ou à des caractéristiques spécifiques (anti-statique, ignifuge, bactéricide, ...). Les procédés de traitement ou de « fonctionnalisation » des surfaces sont extrêmement variés, faisant intervenir différentes technologies telles que le foulardage, le traitement plasma, le greffage de polymères fonctionnels, ...

L'objectif de ce travail est d'obtenir des nontissés présentant des propriétés antibactériennes. Dans le cadre de ce projet notre rôle résida dans :

- L'amélioration des propriétés hydrophiles de surface des structures textiles en nontissés initialement hydrophobes par traitement plasma atmosphérique;
- L'optimisation des conditions du traitement plasma atmosphérique pour « accueillir » les substances actives;
- La fonctionnalisation de surface des nontissés en vue de leur conférer des propriétés antibactériennes avec optimisation de traitement;
- L'étude de l'influence de la fonctionnalisation de surface sur les propriétés physicochimiques.

Dans ce chapitre, nous débutons par une présentation des structures textiles nontissées utilisées dans cette étude, puis des différentes molécules ou polymères de type ammoniums quaternaire, testés au cours de ce travail, et permettant d'apporter les propriétés bactéricides. Une brève description du dispositif de traitement par plasma atmosphérique utilisé pour certaines fonctionnalisations sera ensuite exposée, suivie du mode de fonctionnalisation par foulardage des textiles. Les techniques de caractérisations physico-chimiques seront également décrites ainsi que les tests d'évaluation des propriétés biologiques et microbiologiques des structures textiles.

II. Matériaux

II.1. Structures textiles nontissées

Les structures nontissées définissent des architectures textiles constituées de fibres (ou de filaments) naturelles, synthétiques ou artificielles, orientées d'une manière quasi aléatoire et isotrope, qui sont « transformées » en voile grâce à un nappage. La cohésion de ces fibres entre elles est assurée par différentes techniques de consolidation, à savoir : soit par des liaisons inter fibres de types chimiques (imprégnation, enduction ou pulvérisation de liants), physiques (chauffage en four ou calandrage) voire mécaniques (aiguilletage ou utilisation de jets d'eau (spunlace)), ... Il existe plusieurs technologies distinctes pour produire des nappes (ou voiles) de nontissés :

- ❖ Procédé voie sèche : cette méthode, la plus répandue car la plus « simple » à mettre en œuvre, conduit à l'obtention de nappes de fibres discontinues par cardage/nappage ou à partir d'un procédé aérodynamique, et a l'avantage de permettre aisément d'associer différentes fibres entre elles, en mélange ou par superposition de nappes;
- ❖ Procédé voie fondue : le stade initial du procédé est similaire à celui de la production des fibres chimiques (extrusion, filage, étirage, refroidissement);
- ❖ Procédé voie humide : dérivant de la technologie papetière, il permet notamment l'obtention de voiles de nontissés fins destinés à des applications techniques, réalisés généralement à partir de fibres courtes;
- ❖ Procédé electrospinning (filage électrostatique) : développé depuis une dizaine d'années, il permet de produire des nappes de filaments nanométriques (membranes de protection, filtres, ...) à partir de solutions diluées de polymères ou de polymères fondus à très faible viscosité.

La consolidation des nappes a un rôle essentiel dans la fabrication des nontissés et conditionne les caractéristiques structurelles finales (cohésion, résistance, densité ou grammage correspondant à la masse par mètre carré de surface textile, épaisseur, porosité, compacité, perméabilité, résistance à la pénétration de particules solides ou liquides, ...).

Les structures nontissées se retrouvent dans divers domaines d'application comme, entre autre : les agro et géotextiles; les renforts pour composites; le médical et l'hygiène; les lingettes (cosmétique, nettoyage domestique); la filtration (des effluents gazeux, d'air,

traitement des eaux industrielles), ... Plus particulièrement, dans le secteur de la santé, une large gamme de nontissés intervient au niveau des dispositifs médicaux, avec par exemple :

- ❖ Les orthèses et produits de contention (bandes, bas, ceintures, colliers cervicaux, genouillères, corsets, ...);
- ❖ Les fils (ligatures, sutures);
- ❖ Les textiles de protection individuelle pour bloc opératoire (casaques, champs opératoires, ...) contre la contamination particulaire ou microbiologique, ou pour le confort du patient (litterie, alèses);
- ❖ Les prothèses (vasculaires, ligamentaires, articulaires);
- ❖ Les pansements (coton, gaze, bandes, compresses).

Associés à ce secteur, les textiles pour l'hygiène et l'incontinence, à base de nontissés essentiellement constitués de fibres synthétiques PP (ou PET) et de fibres cellulosiques, constituent un marché en forte croissance.

Les différentes structures nontissées étudiées dans le cadre de ces travaux ont été obtenues suivant deux voies technologiques :

- ❖ La voie fondue avec les supports Meltblown (30 g/m²; chargé électrostatiquement) et Spunbond (25 g/m²) fournis par Macopharma;
- ❖ La voie sèche avec les nouveaux supports développés par l'ENSAIT via la plateforme nontissée du CENT gérée par l'IFTH.

II.1.1. Support nontissé en poly(propylène)

Le poly(propylène) (PP), polymère thermoplastique possédant un groupement méthyle sur la chaîne principale (Figure II-1), est l'un des polymères les plus polyvalents, puisqu'il est utilisé à la fois comme renfort et comme fibre. Polymère non polaire, il possède une excellente résistance chimique mais reste sensible aux radiations UV.

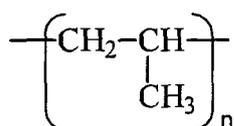


Figure II-1: Formule chimique du poly(propylène)

Les fibres de poly(propylène), obtenues principalement par voie fondue, représentent la part la plus importante dans l'utilisation des fibres polyoléfiniques et sont essentiellement

utilisées pour des usages techniques, et plus récemment dans le développement de nouveaux sportswears [HOR 00; KAR 99]. Beaucoup utilisées sous forme de nontissés (voie sèche et fondue) en particulier de part son faible coût associé à de bonnes performances mécaniques (fibre présentant une haute ténacité), de sa légèreté (densité de l'ordre de 0,9) et de son caractère fortement hydrophobe et oléophile, on les retrouve dans le secteur des géotextiles, des produits jetables dans le milieu médical, l'hygiène, le nettoyage domestique et industriel...

La grande majorité des structures nontissées en PP actuellement mises sur le marché est fabriquée par voie fondue : Meltblown et Spunbond. Les procédés par voie fondue partent du polymère sous forme de granulés qui sera extrudé (à travers une filière) puis filé afin de former directement une nappe de filaments (Figure II-2). Une structure de type « meltblown » (Figure II-2a) s'obtient par soufflage d'air chaud sur les fibres en sortie de filière avant même qu'elles refroidissent. Ces nappes de microfibres ou microfilaments ainsi produites se retrouvent souvent associées en combinaison avec des nappes de « spunbond » (procédé S/M/S : spun/melt/spun) pour leur intérêt d'apport d'une grande surface spécifique (adsorption, drainage). Une structure de type « spunbond » (Figure II-2b), utilisée en particulier à partir de polyester et de poly(propylène), s'obtient quant à elle par filage du polymère puis refroidissement (par voie pneumatique), suivi d'un étirage et du dépôt des filaments sur un tapis en mouvement. Cette technique est souvent associée à une consolidation thermique par calandrage. L'aiguilletage et le liage par jets d'eau sont possibles dans certaines conditions.

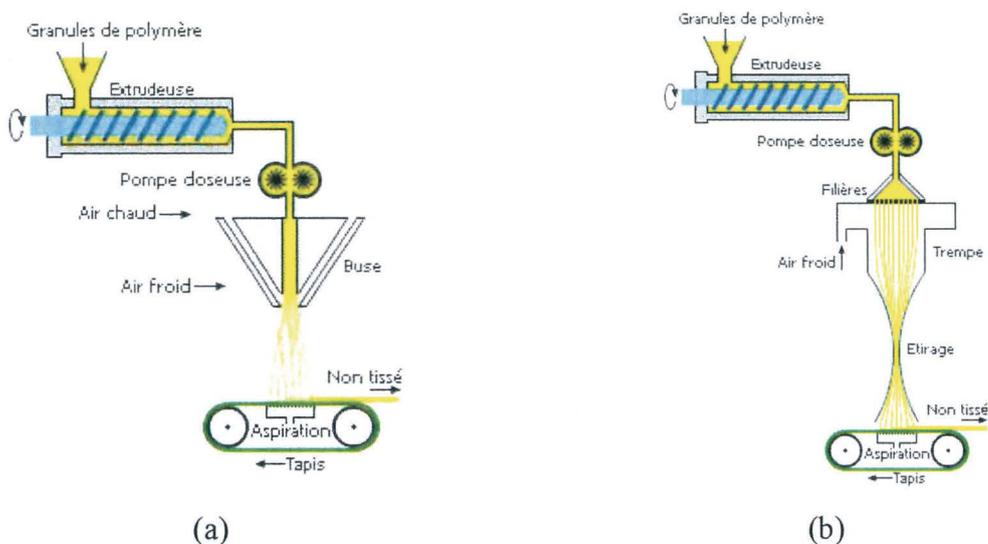


Figure II-2: Exemples de procédés en voie fondue. (a) Procédé Meltblown. (b) Procédé Spunbond. [CER 10]

Le grammage de ces structures SMS peut varier de 3 g/m² à 100 g/m² pour une laize pouvant aller au-delà de 4 m, pour des vitesses de fabrication pouvant atteindre 600 m/min.

La structure obtenue est quasi isotrope. La finesse des fibres obtenues est couramment comprise entre 0,5 et 10 μm pour le meltblown et entre 1 et 50 μm pour le spunbond.

Le procédé meltblown permettant d'obtenir des fibres très fines ($< 5\mu\text{m}$) conduit donc à des nontissés très fragiles, difficiles à manipuler en raison de la faible cohésion des fibres. Le procédé spunbond permet quant à lui d'obtenir un produit avec des propriétés mécaniques plus intéressantes (fibres plus grosses, $> 20\mu\text{m}$).

Désignation	Grammage (g/m ²)	Épaisseur (mm)	Compacité (%)	Porosité (%)	Diamètre moyen fibres (μm)	Diamètre moyen pores (μm)	Perméabilité à l'air (l/m ² /s) à 200 Pa	Surface spécifique (m ²)
MB30	30 \pm 0,25	0,25 \pm 0,02	12,41 \pm 0,98	87,59 \pm 0,98	3,9 \pm 1,7	22,6 \pm 1,8	484 \pm 12	17 \pm 8
SB25	25 \pm 0,31	0,20 \pm 0,02	14,35 \pm 0,39	85,65 \pm 0,39	15,9 \pm 2,3	104,5 \pm 2,5	2963 \pm 15	3,5 \pm 0,5

Tableau II-1: Caractéristiques structurelles et propriété de perméabilité à l'air des nontissés de poly(propylène) MB30 et SB25

Le Tableau II-1 regroupe les principales caractéristiques structurelles (grammage, épaisseur et compacité) ainsi que la perméabilité à l'air des structures nontissées en PP (MB30 et SB25) obtenues à partir des procédés de fabrication meltblown et spunbond (Figure II-2) et utilisées dans le cadre de cette étude.

A grammage, épaisseur et compacité (= 1 - porosité) quasi identiques, ces deux structures (de type meltblown et spunbond) diffèrent essentiellement par la finesse des fibres les constituant, et donc par leur diamètre des pores et par voie de conséquence par leur perméabilité à l'air. La Figure II-3 montre un exemple d'image de nontissés (de type meltblown et spunbond) observée au microscope électronique à balayage (MEB) sous différents grossissements. Le procédé meltblown permet d'obtenir des fibres plus fines que le procédé spunbond, et avec une distribution du diamètre des fibres plus hétérogène. Il est également utile de préciser que le support vierge de meltblown est fourni chargé électrostatiquement. Ce traitement électrostatique s'effectue on-line lors de la formation des filaments de meltblown lors du soufflage. Par effet corona, on va déposer un excédent de cations ou d'anions à la surface des fibres ce qui va permettre une meilleure fixation de la charge électrostatique par rapport à l'effet triboélectrique.

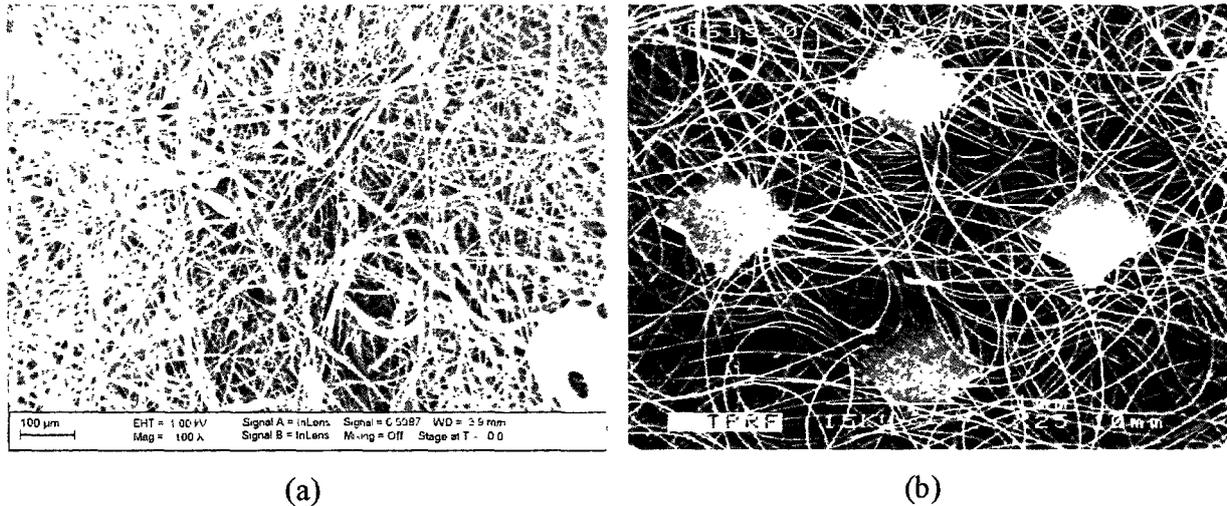


Figure II-3: Clichés MEB des supports nontissés étudiés. (a) Procédé Melblown (30 g/m²).
(b) Procédé Spunbond (25 g/m²).

Le grammage moyen est mesuré selon la norme internationale NF EN ISO 9073-1, à partir de 5 échantillons par référence, prélevés au moyen d'un emporte-pièce circulaire de 14 cm de diamètre.

La mesure de l'épaisseur (mm) est effectuée selon la norme internationale NF EN ISO 9073-2 (Février 1997 – Méthodes d'essai pour nontissés – Partie 2 : détermination de l'épaisseur) sur le support textile placé entre une plaque de référence et un pied presseur circulaire (de surface minimale de 5 cm²) qui exerce une pression normale spécifique (0,1 ou 1 kPa ; 0,1 kPa dans notre cas) sur une surface déterminée d'éprouvette (environ 100 cm² et prélevées en différents endroits du matériau textile). L'appareil utilisé est un comparateur de marque Zweigle, avec une précision de mesure obtenue de 0,1 mm.

La compacité représente le volume de matière sur le volume total d'un nontissé. Elle est notée α et se déduit à partir de la mesure d'épaisseur et de grammage avec la formule suivante :

$$\alpha = \frac{M_s}{\rho_f \times e_p}$$

avec M_s le grammage en g/m², ρ_f la masse volumique des fibres en kg/m³, et e_p l'épaisseur en mm.

La porosité, s'exprimant le plus souvent en pourcentage (%), correspond au rapport du volume de vide du matériau divisé par le volume total. On peut l'exprimer en (1 – compacité). En général, on distingue pour tout matériau poreux deux types de porosité : une porosité ouverte et une porosité fermée. Le premier type regroupe les pores dont le volume est accessible depuis l'extérieur de l'échantillon. Le second type regroupe les pores qui sont clos

et non connectés entre eux. La somme de ces deux porosités constitue la porosité totale. Toutefois, en ce qui concerne le textile, la porosité fermée est considérée nulle (sauf dans les cas rares où la présence de fibres creuses induit une porosité fermée non nulle). La porosité totale des textiles peut s'étendre jusqu'à 95 %, ou plus dans certains cas. Cette très forte porosité rend compte du fait que les fibres ne sont pas disposées de façon très dense et qu'elles ne sont pas uniformes que ce soit par leur taille ou par leur forme [CHE 09].

Dans notre cas, la porosité a été calculée en fonction de la masse surfacique, de l'épaisseur et de la densité de l'échantillon considéré selon la formule suivante :

$$\varepsilon = 1 - \frac{M_s}{\rho_s \cdot e_p}$$

où ε est la porosité (en %), M_s la masse surfacique de l'échantillon (en g/m^2), e_p l'épaisseur de l'échantillon (en m) et ρ_s la densité des fibres constituant l'échantillon (en g/m^3) [CHE 09].

Le diamètre des pores D_p est très variable et la forme des pores est difficilement maîtrisable. Si on considère la capillarité dans un milieu textile, l'ensemble des pores se comporte comme un capillaire unique dont le diamètre est donné par la formule théorique de White [WHI 82]. Cette approximation du diamètre des pores de notre nontissé dépend du diamètre de fibres (D_f) et de la porosité (ε) selon la relation suivante :

$$D_p = D_f \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}$$

La surface totale des fibres représente la surface occupée par les fibres par unité de surface du matériau textile. Elle représente entre autre la surface totale offerte au traitement de fonctionnalisation.

Dans notre cas, la surface totale des fibres a été calculée en fonction de la masse surfacique (M_s), de la finesse et de la densité de fibres selon la formule suivante :

$$S_t = \frac{M_s}{\rho_s \cdot D_f}$$

où S_t est la surface totale des fibres (en m^2/m^2) et D_f le diamètre des fibres (en μm).

Le diamètre des fibres a été déterminé par microscopie électronique à balayage, au moyen du MEB environnemental XL40 (Philips) de l'IFTH de Villeneuve d'Ascq.

II.1.2. Support nontissé en poly(éthylène téréphtalate)

Le polyester est fabriqué par polycondensation de deux monomères :

- ❖ L'acide téréphtalique, préparé à partir de benzène;
- ❖ L'éthylène glycol préparé à partir de l'éthylène.

La polymérisation de ces deux monomères conduit à une matière textile filable connue sous le nom de polyester (PET) ou tergal. La Figure II-4 montre la structure chimique du monomère du PET. Les fibres obtenues sont formées de macromolécules linéaires résultant de l'enchaînement de plusieurs molécules d'ester.

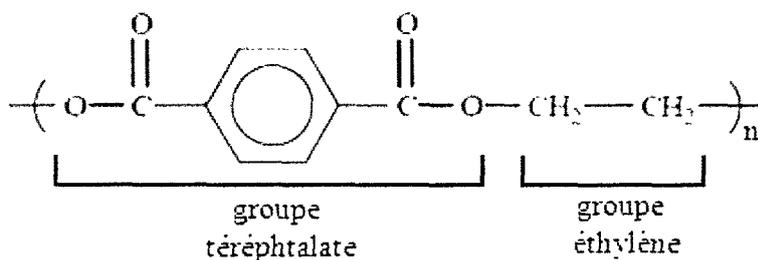


Figure II-4: Formule chimique du poly(éthylène téréphtalate)

La densité de PET varie en fonction de la cristallinité, de 1,33 g/cm³ pour un PET amorphe jusqu'à 1,455 g/cm³ pour un PET purement cristallin. Les fibres de PET possèdent une stabilité dimensionnelle élevée et résistent bien à la chaleur et à la dégradation de la lumière.

Etant donné sa structure chimique, le polyester est à la fois hydrophobe et oléophile. Le caractère hydrophobe apporte une faible affinité avec l'eau et un séchage rapide. Les valeurs de la température de transition vitreuse (T_g) et de la température de fusion (T_f) sont élevées, et se situent généralement autour de 80°C et de 250°C respectivement.

Très peu sensible à l'action des acides minéraux et organiques dans des conditions de concentration et de température peu élevées, il est cependant détérioré par les acides concentrés. Le polyester présente une excellente résistance aux agents oxydants tels que les agents blanchissants conventionnels pour le textile, et résiste aussi bien aux solvants habituels de nettoyage et de dégraissage (hydrocarbonés et chlorés) qu'aux tensioactifs.

Les structures nontissées en PET et PET/PA6 développées dans notre étude ont été réalisées au CENT (Centre Européen des NonTissés, Tourcoing) via deux lignes pilotes, et ont été conçues par cardage/ nappage / pré-aiguilletage / hydroliage / calandrage (compactage) (Figure II-5) [PAY 09].

L'ouvreuse a pour but de séparer les fibres entre elles afin de leur permettre une entrée homogène dans l'alimentation, et assurer éventuellement le mélange de plusieurs fibres différentes.

La carte (marque F.O.R.) nettoie, sépare (démêle) et parallélise les fibres de manière à les orienter préférentiellement selon le sens machine (MD). En sortie de carte, on obtient une structure nontissée d'une largeur de 1 m.

L'étaleur-nappeur (marque F.O.R.) permet la superposition de couches isotropes de nontissé (dans le sens machine et/ou transverse) et ainsi de faire varier aussi bien le grammage que l'épaisseur de la structure finale.

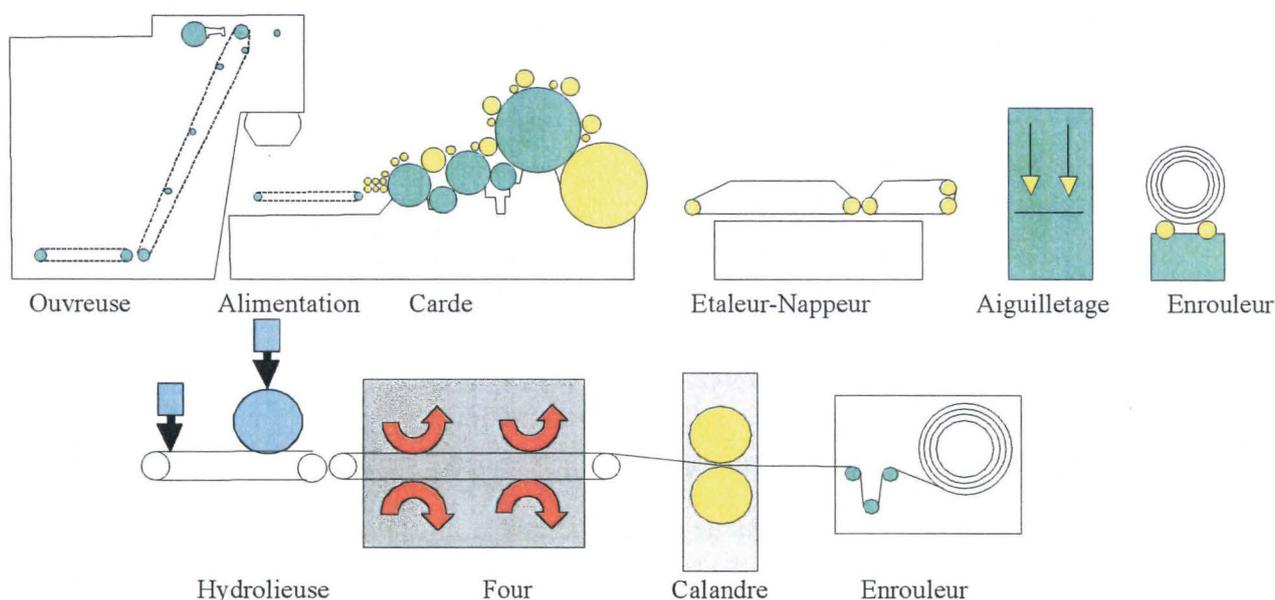


Figure II-5: Ligne de production du CENT

L'aiguilleteuse (marque DILO) a été utilisée dans notre étude pour l'obtention d'un léger aiguilletage nommé « pré-aiguilletage » afin de pouvoir transporter le voile de nontissé jusqu'à la ligne de consolidation par hydroliage (liage à l'aide de jets d'eau pouvant monter jusqu'à 200 bars qui reproduisent le rôle des aiguilles).

Le four à infrarouges assure une consolidation thermique ou bien le séchage des échantillons hydroliés jusqu'à 200 °C.

La calandre sert à compacter les échantillons.

Les rythmes de production de cette ligne pilote varient de 1 à 3 m/min, pour une consommation en fibre modérée par rapport à l'industrie avec en moyenne 10 à 20 kg par essais (contre 200 kg par essais chez un industriel). Il est également possible de travailler à des vitesses proches de celles utilisées en industrie (50 m/min).

La Figure II-6 montre un exemple d'image des structures nontissées JE2b et C4 observées au microscope électronique à balayage (MEB) sous différents grossissements.

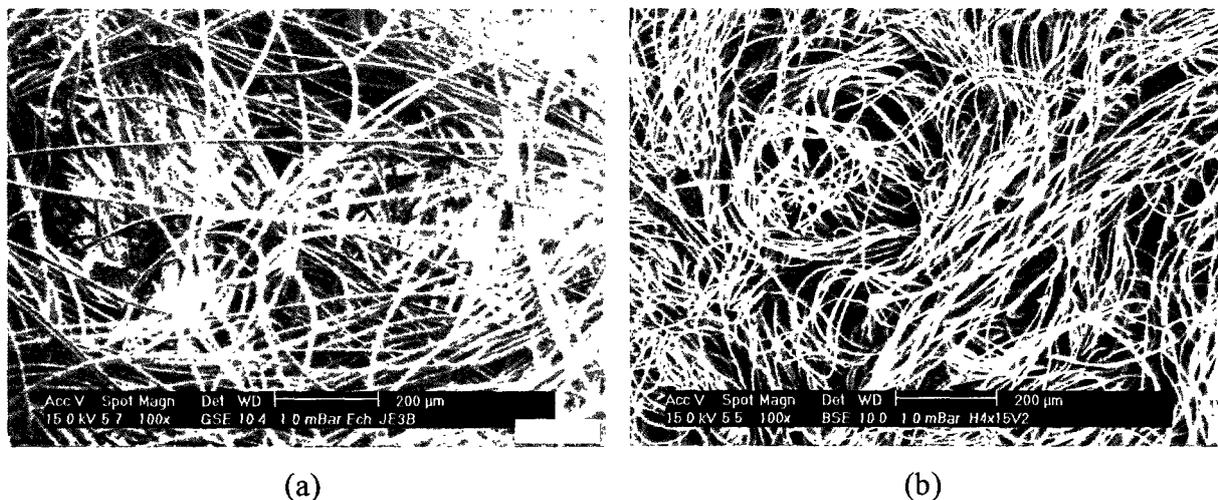


Figure II-6: Clichés MEB des supports nontissés réalisés par voie sèche. (a) JE2b. (b) C4. [PAY 09]

La structure nontissée référencée sous la dénomination JE2b est obtenue par cardage/aiguilletage et hydroliage à partir de fibres de PET de 0,9 dtex (10,9 µm de diamètre), et correspond à une structure nontissée relativement standard.

La structure nontissée référencée sous la dénomination C4 est quant à elle obtenue à partir de fibres bicomposantes dites « Pie-Wedge » en PET/PA6 (Figure II-7). La section de ces fibres est composée de 16 segments de deux polymères différents PET/PA6 50/50. Ces fibres sont cardées puis aiguilletées. L'étape d'hydroliage permet d'éclater ces fibres en segments individuels, la finesse des fibres passe de 2,2 – 3,3 dTex à moins de 0,2 dTex (< 5 µm). Plusieurs configurations d'hydroliage ont été étudiées et l'influence du compactage sur les propriétés a été observée [PAY 09]. La configuration retenue offrant les meilleurs compromis est la configuration C, pour laquelle les fibres ont un diamètre final de 4,5 µm (0,2 dTex).

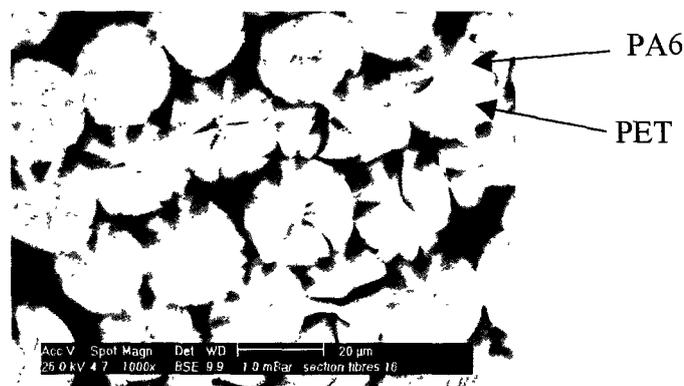


Figure II-7: Fibres Pie-Wedge PET/PA6 - 3.3 dTex

Le Tableau II-2 regroupe les principales caractéristiques structurelles ainsi que la perméabilité à l'air des structures nontissées JE2b et C4.

Désignation	Finesse (dTex)	Grammage (g/m ²)	Epaisseur (mm)	Compacité (%)	Porosité (%)	Diamètre moyen fibres (µm)	Diamètre moyen pores (µm)	Perméabilité à l'air (l/m ² /s) à 200 Pa	Surface spécifique (m ²)
JE2b (100% PET)	0,9	207 ± 7	0,78 ± 0,20	19,3 ± 0,4	80,8 ± 0,4	10,9 ± 0,7	45,6 ± 0,8	220 ± 3	28 ± 3
C4 (PET/PA6 50/50)	3,3 (avant splittage)	181 ± 2	1,13 ± 0,20	12,5 ± 0,2	87,8 ± 0,2	4,6 ± 1,0	33,1 ± 1,0	107 ± 3	63 ± 14

Tableau II-2: Caractéristiques structurelles et propriété de perméabilité à l'air des nontissés JE2b et C4

La finesse et la compacité sont des paramètres très influents sur le paramètre de perméabilité à l'air (norme ISO 9237). Plus la finesse des fibres diminue, plus la perméabilité à l'air diminue. De même avec l'augmentation de la compacité, on constate une diminution de la perméabilité à l'air mais dans des proportions moindres que la finesse.

II.2. Matières actives

II.2.1. Molécules de type ammonium quaternaire

Le dépôt de plusieurs agents antibactériens, de type ammonium quaternaire (formulations commerciales AQ1 et AQ2 des Laboratoires Anios) ou polymères fonctionnels (P1 et Px de la société Catalyse), a été mis en œuvre par foulardage sur des nontissés, traités ou non par plasma. Ces structures textiles subissent ensuite une opération de séchage, réticulation et lavage. Un liant (AEM Nanolink de Devan Chemicals), de nature cationique, a été utilisé à différentes concentrations, pour permettre la fixation de l'agent antibactérien.

Les caractéristiques présentées dans cette thèse nous ont été fournies par les fournisseurs. Pour compléter, nous avons également déterminé les pK_a et le point isoélectrique théoriques des substances actives utilisées, à partir de leur formule chimique via le logiciel Marvin Calculator de ChemAxon [CHE 10].

a. AQ1

Le chlorure de didécyl-diméthyl ammonium (CDDA), le plus bactéricide des ammoniums quaternaires, est un mélange de sels d'alkylammonium quaternaire dont les chaînes alkyles ont généralement une longueur de C₈, C₁₀ et C₁₂ et comprenant plus de 90 % de chaînes C₁₀ (Figure II-8). Ce composé sera nommé AQ1 dans la suite du manuscrit.

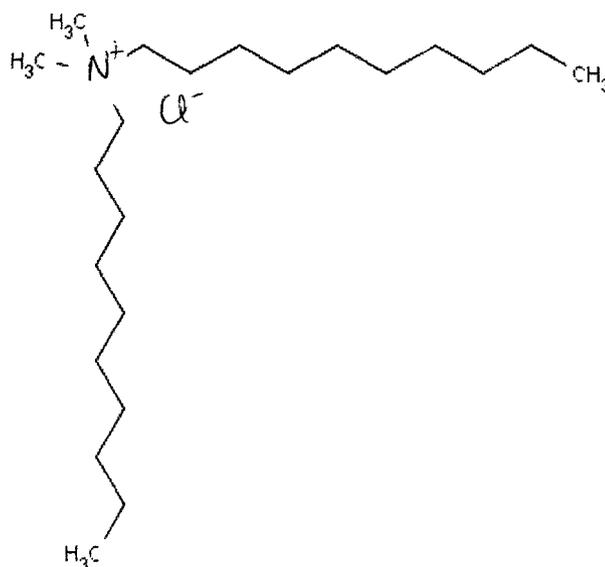


Figure II-8: Formule chimique de l'ammonium quaternaire AQ1

L'ammonium quaternaire AQ1 possède une charge positive permanente, mais ne présente ni point isoélectrique, ni pKa. Sa masse moléculaire est de 361 g/mol. Pour une solution à 1 % en masse, la tension de surface est de 27 mN/m et la viscosité dynamique de 25 mPa.s à 20 °C. La solution commerciale est constituée de 50 % en AQ1, 10 % en isopropanol et 40 % en eau.

La quantité d'ammoniums quaternaires présente dans une solution (eaux de lavage par exemple) peut être déterminée par chromatographie gazeuse à détecteur à ionisation de flammes (Flame Ionization Detector, FID), avec un seuil de détection de 1 ppm en matière active.

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique de séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. De part sa grande sélectivité et sensibilité, la CPG est généralement employée pour l'analyse de molécules thermostables, volatiles ou semi-volatiles, non ou moyennement polaires. L'appareil utilisé pour cette étude est le Hewlett Packard 5890.

b. AQ2

Le chlorure de benzalkonium est un mélange de chlorures d'alkyl benzyl diméthyl ammonium de formule générale $[C_6H_5-CH_2-N^+(CH_3)_2-R] Cl^-$, R représentant des radicaux alkyl de C_8 à C_{18} (Figure II-9). Ce composé sera nommé AQ2 dans la suite du manuscrit. Sa composition dépend du procédé de fabrication et notamment de la composition de l'amine tertiaire de départ choisie.

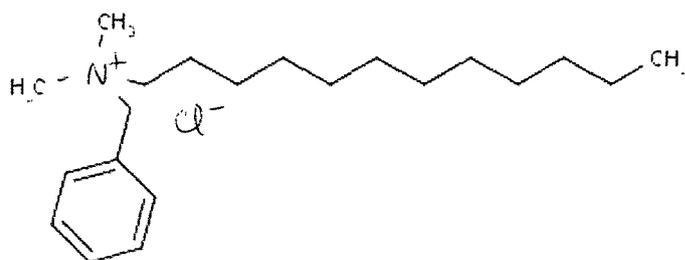


Figure II-9: Formule chimique de la conformation principale (C_{12}) de l'ammonium quaternaire AQ2

L'ammonium quaternaire AQ2 ne présente aucun point isoélectrique. Sa masse moléculaire est de 354 g/mol. Pour une solution à 1 % en masse, la tension de surface est de 30 mN/m et la viscosité dynamique de 300 mPa.s à 20 °C. La solution commerciale est constituée de 50 % en AQ2 (avec R : $C_{12} = 70$ %, $C_{14} = 26$ % et $C_{16} = 4$ %) et 50 % d'eau.

Il peut être dosé par chromatographie liquide avec détection UV à 214 nm. La chromatographie liquide haute performance (HPLC) est une des méthodes analytiques les plus utilisées pour la séparation des constituants d'un mélange même très complexe. Les séparations sont fondées sur la différence de distribution des espèces entre deux phases non miscibles, l'une stationnaire (colonne : silice vierge ou greffée, polymère moléculaire ou échangeur d'ions), l'autre mobile (phase liquide constituée par un solvant pur ou plus souvent par un mélange de solvants).

Dans notre cas, la phase stationnaire est une colonne comportant un gel de silice (colonne C-18). La phase mobile est constituée à 20 % de méthanol et à 80 % d'une solution aqueuse d'acide acétique à 1 %, la pompe possède un débit de 1 mL/min avec une pression de 156 bar. L'HPLC utilisée est équipée d'un détecteur UV à 280 nm. Le seuil de détection de cette caractérisation est de 0,5 ppm.

c. Liant AEM Nanolink

Un liant cationique a été utilisé pour la fonctionnalisation antibactérienne des nontissés à l'aide d'AQ1 et d'AQ2. La solution commerciale (AEM Nanolink) fournie par l'entreprise belge Devan Chemicals est une dispersion aqueuse de polymères réactifs.

II.2.1. Polymères fonctionnels

Les solutions antibactériennes à base de polymères fonctionnels, synthétisés par Catalyse, contiennent 2,5 % de matière active (P1 ou Px) dans de l'éthanol, et sont appliquées par foulardage sur les supports nontissés préalablement pré-activés ou non par plasma atmosphérique selon les conditions de traitements optimisées.

a. P1, de type ammonium quaternaire

Le polymère P1, synthétisé à partir du monomère M1 (Figure II-10), ne présente aucun point isoélectrique.

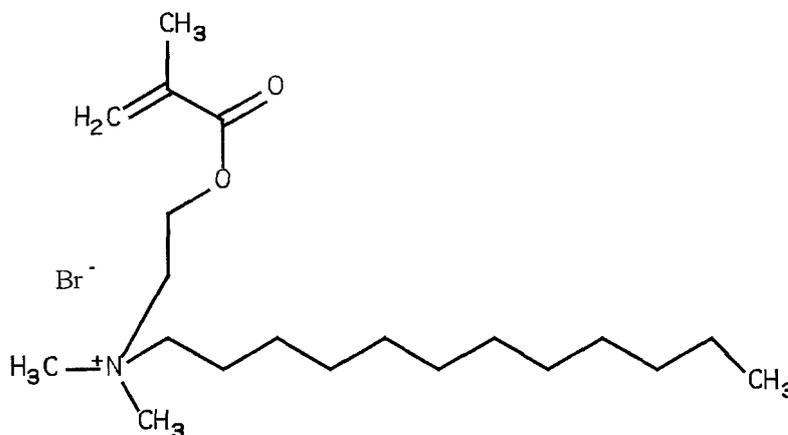


Figure II-10: Formule chimique du monomère fonctionnel M1

Ce polymère a subi plusieurs lavages de façon à éliminer toute trace de monomères n'ayant pas réagi lors de la formation de P1. La présence de monomère M1 peut être vérifiée par dosage potentiométrique des ions bromure Br⁻ au moyen de l'appareil Titrino 716 DMS fabriqué par la société Metrohm (Figure II-11).

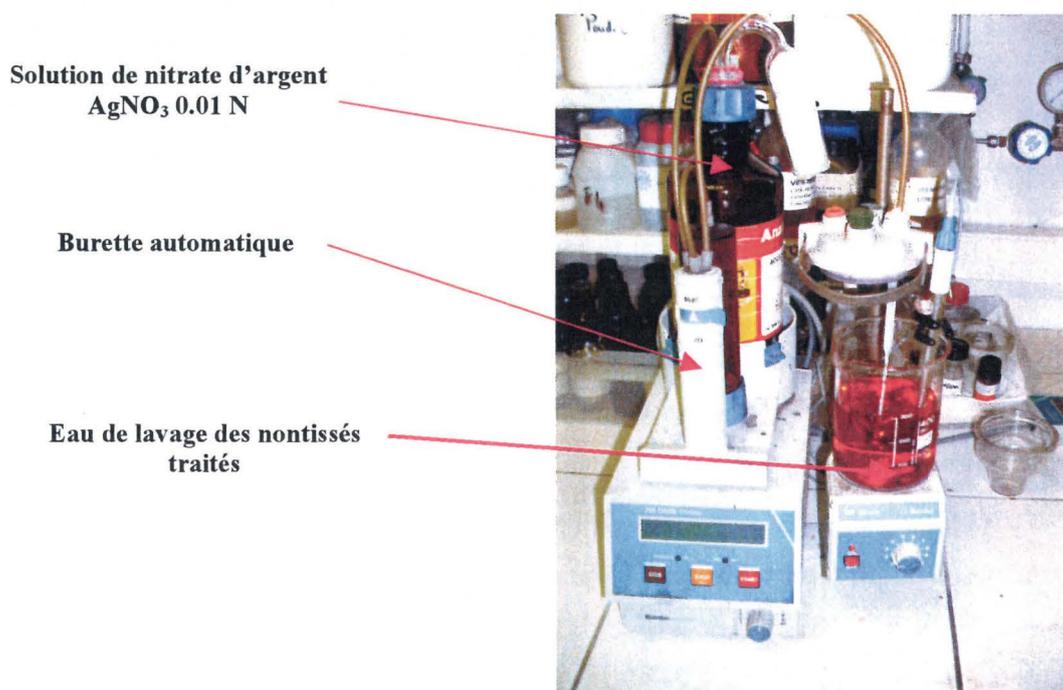


Figure II-11: Principe de dosage potentiométrique du monomère M1 résiduel dans les eaux de lavage

La méthode consiste à doser, non pas directement les cations ammonium quaternaire R_4-N^+ , mais les ions bromure Br^- par les ions argent Ag^+ du nitrate d'argent $AgNO_3$. Le point équivalent est déterminé par potentiométrie à intensité nulle.

Une électrode combinée annulaire d'argent est plongée dans la solution contenant des ions bromure Br^- . La réaction de dosage est la précipitation du bromure d'argent $AgBr$:



La réaction indicatrice représentant le potentiel d'équilibre du système Ag^+/Ag est :



Au début du titrage potentiométrique, les ions bromure Br^- sont présents en solution et les ions argent Ag^+ introduits sont immédiatement consommés puisqu'ils précipitent avec les ions Br^- . **A l'équivalence**, les ions argent Ag^+ introduits ne réagissent plus avec les ions bromure Br^- puisque ces derniers ont été entièrement consommés (V_{eq} (mL) de solution $AgNO_3$ consommé pour réagir avec tous les ions bromure Br^-). A ce moment précis, le nombre de moles d'ions argent Ag^+ versé équivaut au nombre de moles d'ions bromure Br^- présents dans la solution. On en déduit ainsi la quantité résiduelle de M1 (g) dans les eaux de lavage :

$$n_{Ag^+} = n_{Br^-} = \frac{V_{eq} \cdot c_{Ag^+}}{1000}$$

$$m_{M1} = n_{Br^-} \cdot M_{M1}$$

où : n_{Ag^+} = nombre de moles d'ion argent Ag^+ consommés pour précipiter tous les ions bromure Br^- ; n_{Br^-} = nombre de moles d'ion bromure Br^- se trouvant dans le volume d'eau de lavage dosé ; C_{Ag^+} = concentration de la solution $AgNO_3$ utilisée (0,1 mol/L) ; m_{M1} = quantité de biocide M1 (g) se trouvant dans le volume d'eau de lavage dosé (V_{exp}) ; et M_{M1} = masse molaire du M1 (406 g/mol).

On peut alors remonter à la quantité totale de M1 ($m_{M1 \text{ total}}$ en g) se trouvant dans le volume total V_{total} et qui représente donc la quantité totale de M1 éliminée lors du lavage :

$$m_{M1 \text{ total}} = \frac{V_{total} \cdot m_{M1}}{V_{exp}}$$

Les traces de polymère P1 non fixé sur les nontissés lors de la fonctionnalisation seront dosées par la même méthode que décrite ci-dessus.

b. Px, de type diamine

Le polymère Px a été synthétisé à partir de la polymérisation du monomère Mx (Figure II-12). Le monomère Mx présente un point isoélectrique à 13,47, et deux pKa : 8,11 pour la fonction amine primaire et 10,53 pour la fonction amine tertiaire. En effet, une amine secondaire présente une basicité plus élevée qu'une amine primaire et qu'une amine tertiaire ($R_2-NH > R-NH_2 > R_3-N$).

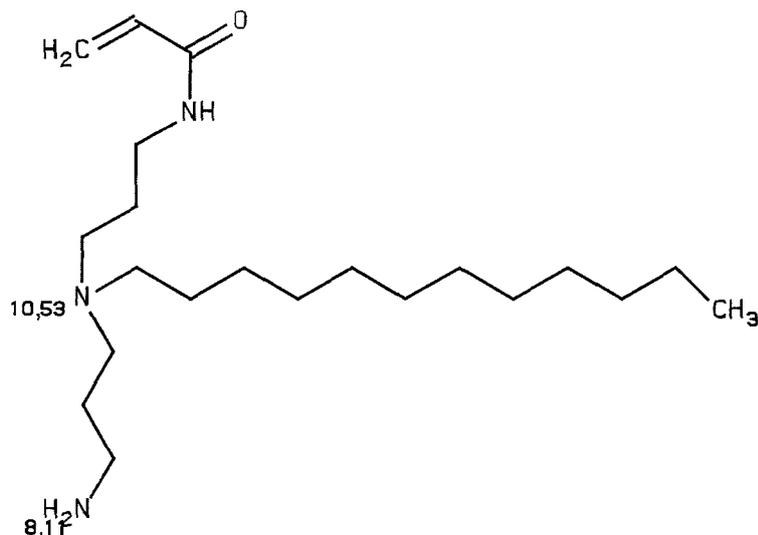


Figure II-12: Formule chimique du monomère fonctionnel Mx

Les traces de Mx n'ayant pas réagi lors de la polymérisation peuvent être dosés par dosage pH-métrique avec l'acide chlorhydrique HCl (0,01 N) comme réactif titrant et du rouge de phénol comme indicateur coloré, au moyen de l'appareil Titrino 716 DMS fabriqué par la société Metrohm (Figure II-11). En pH basique, le rouge de phénol est rouge, devient orange à partir de pH 5-6 puis vire au jaune à partir de pH 4. A partir de la courbe obtenue $\text{pH} = f(V_{\text{HCl}})$, on détermine le (ou les) volumes équivalents (V_{eq}), correspondant aux sauts de pH (point d'inflexion), à partir de la méthode des tangentes.

On détermine alors la masse m_{Mx} de Mx (g) contenue dans le volume pris pour le dosage avec la formule :

$$m_{\text{Mx}} = V_{\text{eq}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{Mx}}$$

Pour finir, on ramène cette quantité au volume total de l'eau de lavage.

Les traces de polymère Px non fixé sur les nontissés après foulardage et réticulation pourront être dosées par la même méthode que celle décrite ci-dessus.

III. Procédés de fonctionnalisation

III.1. Pré-activation de surface par plasma atmosphérique

III.1.1. Présentation de la technologie et de la machine plasma utilisées

Le plasma atmosphérique est utilisé ici comme pré-traitement pour rendre la surface des matériaux sélectionnés (PP, PET) hydrophile. Pour des matériaux apolaires et à faible réactivité chimique, l'objectif d'un traitement par plasma est de créer de nouveaux groupements fonctionnels (donc réactifs) en surface, et ainsi, d'améliorer la polarité de surface et favoriser les interactions avec les molécules lors des étapes ultérieures.

Nous disposons à l'ENSAIT d'une machine à plasma atmosphérique, la « Coating Star » de Ahlbrandt System (de type hybride Corona/DBD = décharge à barrière diélectrique), qui fonctionne avec l'air comme gaz plasmagène (Figure II-13a). La décharge est générée entre deux électrodes métalliques recouvertes d'un matériel diélectrique en céramique, alimentées en courant alternatif, et une contre-électrode cylindrique (reliée à la masse) permettant le passage en continu de la matière (Figure II-13b). Il est à noter que le traitement plasma ne s'effectue que sur une seule face de matériau textile, puisque la face plaquée sur la contre-électrode n'est pas en contact direct avec le plasma.

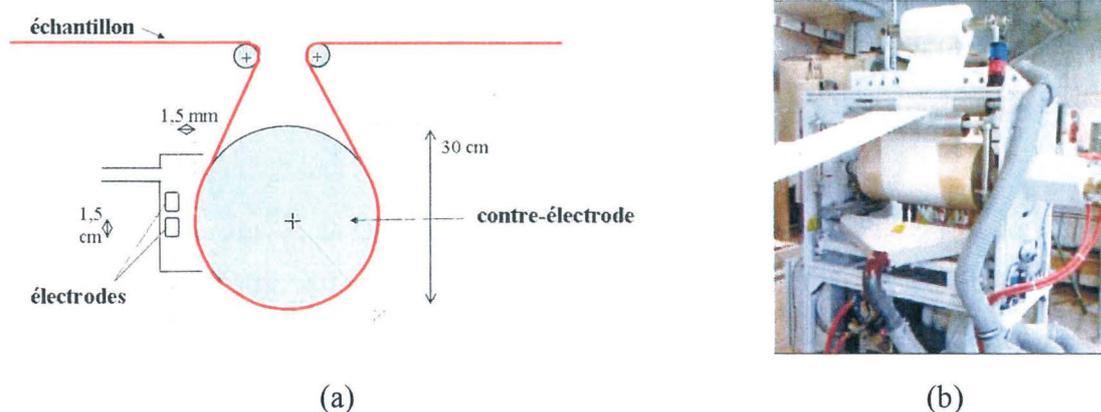


Figure II-13: (a) Schéma de la machine plasma et (b) Photographie de la « Coating Star »

Ces électrodes, larges de 1,5 cm et longues de 0,5 m, permettent une répartition plus homogène du courant les traversant et donc la création d'un plasma homogène à pression atmosphérique. La contre-électrode mesure également 0,5 m de long pour un diamètre de 0,3 m, et se trouve à une distance de 1,5 mm des électrodes. Le système fonctionne avec une fréquence électrique de 30 kHz et une tension de 15 kV. Les paramètres pouvant varier sont la

puissance électrique (de 300 à 1000 W) et la vitesse de défilement de l'échantillon sous les électrodes (de 2 à 10 m/min). Les principales caractéristiques de cette machine sont regroupées dans le Tableau II-3.

Longueur électrode (m)	Puissance électrique (W)	Tension (kV)	Fréquence (kHz)	Distance électrodes / contre-électrode (mm)	Vitesse de traitement (m/min)
0,5	300 à 1000	15	30	1,5	0 à 10

Tableau II-3: Principales caractéristiques de la machine « Coating Star » (Ahlbrandt System)

Dans notre cas, nous avons utilisé l'air ambiant comme gaz plasmagène. Cependant, d'autres gaz peuvent être utilisés. L'avantage de notre système de traitement, outre le choix du gaz, réside dans le fait que l'on peut effectuer une pulvérisation de substances chimiques grâce à des nébuliseurs au niveau de l'électrode. Ces substances chimiques seront donc susceptibles de réagir avec les espèces réactives présentes à la surface du matériau.

Nous nous sommes donc intéressés à l'apport d'un pré-traitement par plasma atmosphérique et des conditions opératoires appliquées sur l'adsorption de la formulation antibactérienne dans l'étape suivante de foulardage.

III.1.2. Caractérisation de surface du traitement plasma par spectroscopie à photoélectrons X (X.P.S)

L'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), également dénommé ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une méthode d'analyse de surface. Elle permet de déterminer sur 2 à 10 nm la nature des différents atomes présents à la surface (sauf l'hydrogène et l'hélium), mais aussi d'avoir une idée précise sur les liaisons chimiques dans lesquelles ces atomes sont engagés (en fonction de leur déplacement chimique), leur environnement local et/ou le degré d'oxydation de la plupart des éléments, leurs concentrations (détection limite 0,1 % et sensibilité massique de l'ordre de 0,5-1 % atomique en moyenne), et donc par conséquent la composition chimique de surface.

La spectroscopie XPS consiste à bombarder une surface par un faisceau monochromatique de rayons X dont l'énergie sert à exciter les électrons des atomes présents (Figure II-14). En mesurant l'énergie cinétique des électrons excités et en fixant l'énergie du faisceau incident, il est possible de déterminer les énergies de liaisons et donc la nature des atomes excités.

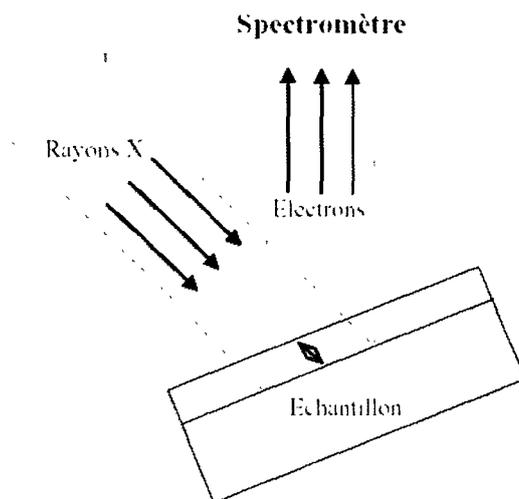


Figure II-14: Schéma du principe de fonctionnement d'une mesure X.P.S.

Des analyses semi-quantitatives peuvent être extraites des spectres XPS en se basant sur la hauteur et la surface des pics. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leur séparation en énergie. Il est alors ainsi possible de déterminer les types de liaisons de l'atome examiné (dans notre cas, C1s = excitation des électrons de la couche 1s de l'élément carbone, O1s de l'oxygène et N1s de l'azote) via une décomposition spectrale.

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un spectromètre VG ESCALAB 220XL (groupe THERMO) dont la source X est une anode double aluminium et magnésium (dans notre cas, le faisceau incident correspond à la raie non monochromatique du Mg $K\alpha$, d'énergie $h\nu = 1253,6$ eV) est soumise à une puissance de 300 W. L'analyseur est à géométrie cylindrique et sa résolution en énergie est réglée à 1 eV.

Toutes les mesures d'analyse X.P.S. ont été effectuées au sein de l'Unité de Catalyse et Chimie du solide (UCCS) – UMR 8181 de l'Université de Lille 1.

III.2. Application des substances actives par foulardage

L'application des différents agents bactéricides s'effectue par imprégnation dans la solution de formulation contenant l'agent bactéricide, suivi d'un exprimage entre deux rouleaux maintenus l'un contre l'autre par une pression contrôlée de 4 bar. La procédure d'application de la solution antibactérienne est représentée schématiquement par la Figure II-15.

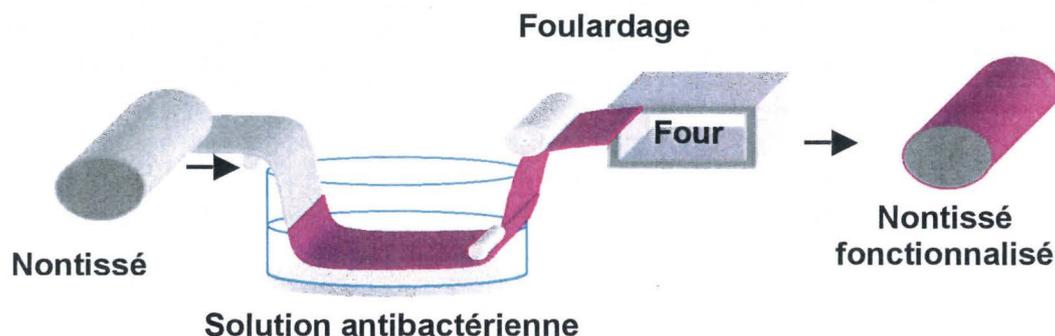


Figure II-15: Schéma de la fonctionnalisation par foulardage de supports textiles

L'échantillon subit ensuite une étape de séchage (4 min à 110 °C) et de réticulation (2 min à 150 °C) pour les formulations à base d'ammonium quaternaire (AQ1 et AQ2). Pour les formulations à base de polymères fonctionnels P1 et Px, seule une étape de réticulation de 4 minutes à 110 °C est réalisée. Après chaque étape de foulardage, le taux d'emport τ est calculé d'après l'équation suivante :

$$\tau = \frac{Masse_{humide} - Masse_{sèche}}{Masse_{sèche}} \times 100$$

Avec : Masse_{humide} : masse de l'échantillon après foulardage (g)
 Masse_{sèche} : masse de l'échantillon avant foulardage (g)

III.3. Procédure de lavage

Afin d'éliminer l'excès de matière active non fixée sur la structure textile, nous avons déterminé le nombre de lavages nécessaires, après fonctionnalisation, pour qu'il n'y ait plus de relargage.

La procédure de lavage des supports nontissés fonctionnalisés a consisté en trois lavages successifs à l'eau déminéralisée à 37 °C pendant 10 minutes, sous agitation mécanique modérée (constante et régulière) et avec renouvellement de bain entre chaque lavage (rapport de bain de 1 : 100, c'est-à-dire que pour 1 g de matière, on associe 100 mL de bain). L'appareil utilisé pour ces différents cycles de lavages est la machine AHIBA 1000 « Turbomat » de DATACOLOR qui assure une agitation contrôlée du bain et un maintien en température avec une précision de 0,5 °C.

L'analyse des eaux de lavage, pour chaque cycle, a été réalisée par les Laboratoires Anios (mesure quantitative des traces d'ammonium quaternaire résiduel dans les eaux de rinçage par chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide pour les solutions contenant l'AQ1 ou l'AQ2). La société Catalyse s'est chargée des mesures des traces de polymères Px et P1, non fixés sur les supports nontissés, par dosage potentiométrique pour le P1 et pH métrique pour le Px.

IV. Techniques de caractérisation des supports fonctionnalisés

Les supports nontissés (en PP ou en PET) fonctionnalisés et lavés ont été caractérisés par des techniques d'analyse physico-chimiques (mouillabilité, potentiel zêta) et microbiologiques (cytotoxicité, efficacité antibactérienne).

IV.1. Caractérisations physico-chimiques

IV.1.1. Mouillage

a. Généralités

L'analyse des modifications de propriétés des surfaces traitées (et donc de mouillabilité) consiste à la détermination de :

- L'angle de contact avec l'eau, qui caractérise le traitement à la surface du textile, mesuré par tensiométrie ou par la méthode de la goutte posée;
- La capillarité avec l'eau, qui caractérise le traitement à l'intérieur du nontissé.

Pour la détermination du pouvoir capillaire et de l'angle de contact avec l'eau des échantillons textiles, une méthode tensiométrique utilisant une balance de type 3S de chez GBX a été utilisée (Figure II-16) La mesure de l'angle de contact se fait grâce à la relation de Wilhelmy qui repose sur la mesure de la force de mouillage du liquide étudié s'exerçant sur un objet connu. Cette force (F) suit l'équation suivante [ADA 97; BRO 07; DEG 02] :

Avec p qui désigne le périmètre du solide en contact avec le liquide et θ l'angle de contact.

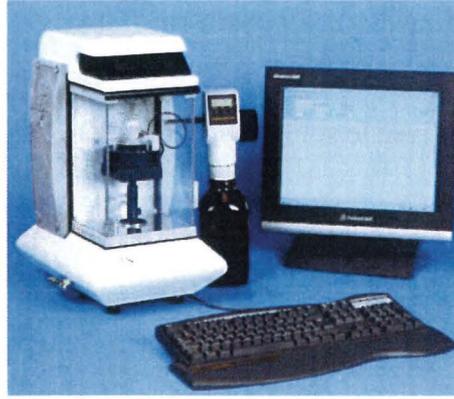


Figure II-16: Balance 3S de chez GBX

La mesure s'effectue en suspendant un échantillon de taille connue au fléau d'une balance. Un récipient contenant le liquide est placé en dessous de cet échantillon. Lors du démarrage de la manipulation, ce récipient monte lentement jusqu'au moment où la tranche de l'échantillon entre en contact avec la surface du liquide. Dès le contact, la balance détecte une variation de masse, la montée du récipient est alors bloquée et la variation de masse de l'échantillon est mesurée en fonction du temps. Le temps de mesure est fixé par le manipulateur. Une fois la mesure terminée, le récipient contenant le liquide redescend jusqu'à cassure du ménisque obtenue entre le solide et le liquide (Figure II-17).

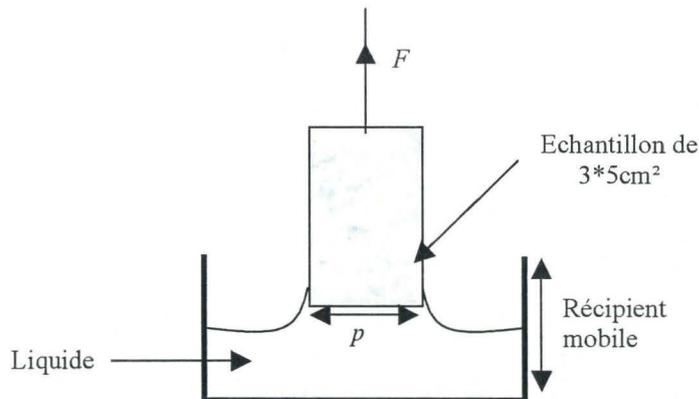


Figure II-17: Schématisation du fonctionnement de la balance 3S (GBX)

La mesure de l'angle de contact se fait grâce à la relation de Wilhelmy que l'on peut réécrire de cette manière [PER 04; ZHU 06] :

$$F = M_m \cdot g = p \cdot \gamma_L \cdot \cos \theta$$

Avec M_m correspondant à la masse du ménisque.

Pour l'angle de contact, la méthode est basée sur l'observation par goniométrie d'une goutte déposée à la surface d'un solide. La mesure est donc réalisée à partir des dimensions de la goutte lorsqu'elle est en contact avec le solide (Figure II-18).

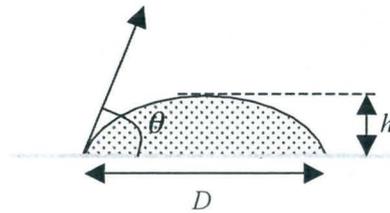


Figure II-18: Dimensions d'une goutte posée

La mesure de l'angle de contact est réalisée en prenant en compte la hauteur (h) et le diamètre (D) de la goutte en équilibre à la surface du solide. En assimilant sa forme à une calotte sphérique, l'angle de contact peut être calculé de la manière suivante :

$$\theta = 2 \cdot \arctan \left(\frac{2h}{D} \right)$$

Les mesures furent réalisées à l'aide du « Digidrop » de chez GBX (Figure II-19). Une goutte de liquide est déposée à la surface d'un solide grâce à une seringue. L'appareil est équipé d'une caméra permettant d'obtenir une image numérique de la goutte obtenue et ainsi en pointant à l'aide de la souris les deux points correspondants aux extrémités et le sommet de la calotte sphérique, le logiciel calcule automatiquement (selon la relation précédente) l'angle de contact. Les gouttes déposées ont un volume de 1 μL (petite taille) afin que la pesanteur puisse être négligée par rapport aux forces de surface.



Figure II-19: Appareil de mesure Digidrop (GBX)

b. Résultats des mesures d'angle de contact avec l'eau sur les structures nontissées vierges

Le Tableau II-4 regroupe les différents angles de contact de l'eau avec les structures nontissées vierges en PP (MB30), en PET (JE2b) et en PET/PA6 (C4). Les mesures ont été déterminées via la méthode de la goutte posée, méthode la plus appropriée pour caractériser des structures hydrophobes.

	MB30 (PP)	JE2b (PET)	C4 (PET/PA6 50/50)
$\theta_{\text{eau}} (\text{°})$	117 ± 1	125 ± 3	118 ± 2

Tableau II-4: Angles de contact avec l'eau des structures nontissées vierges en PP et PET, obtenus par la méthode de la goutte posée

L'angle théorique du PP avec l'eau se situant aux alentours de 105-110° [BUT 06; GOO 93; GOT 04; MAR 09], la différence entre la valeur mesurée expérimentalement sur les supports nontissés et la valeur théorique peut être expliquée par la relation de Wenzel (cf Chapitre I - § II.1.2.c). A partir des valeurs d'angle théorique ($\theta_{\text{PP}} = 110^\circ$) et expérimental, il est possible d'en déduire un facteur de rugosité R_f de 1,33. Dans le cas des surfaces hydrophobes, plus la rugosité sera importante, plus l'hydrophobicité de surface sera grande.

L'angle théorique du PET avec l'eau se situant aux alentours de 90° [ADA 97], la différence entre la valeur mesurée expérimentalement sur les supports nontissés et la valeur théorique peut être expliquée par la relation de Cassie-Baxter (cf Chapitre I - § II.1.2.c), avec une fraction surfacique de liquide en contact avec le substrat de f_s de 0,4, soit une porosité de surface de 60 %.

IV.1.2. Perméabilité à l'air

La perméabilité à l'air d'un matériau textile est l'aptitude de ce matériau à se laisser traverser par l'air. Elle est exprimée par le débit de l'air, par unité de surface et par unité de temps ($l/m^2/s$), qu'elle laisse passer lorsque l'on crée entre ses deux surfaces une différence de pression spécifiée (la perméabilité à l'air du matériau augmentant avec la différence de pression). Bien qu'il ne donne pas d'information directe sur les pores, ce paramètre est cependant très utilisé pour caractériser la taille de ces pores.

L'appareil utilisé est un perméabilimètre (FX 3300 de Textest). Les perméabilités à l'air moyennes sont obtenues à partir de 5 mesures par échantillons (de 20 cm²), pour une dépression d'air (différence de pression ou perte de charge) donnée et fixe de 196 Pa, selon la norme internationale NF EN ISO 9237 (Août 1995 – Détermination de la perméabilité à l'air des étoffes).

Le principe de fonctionnement de cet appareil consiste à mesurer le taux et le volume d'air qui circule à travers un tissu sous un différentiel de pression à la surface sous le manomètre. L'appareil est utilisé rapidement, simplement et avec une grande précision de la perméabilité de l'air sur des supports plats de tout genre allant des tissus serrés ou enduits aux feutres pour papier très ouverts.

IV.1.3. Mesures du potentiel zêta des structures textiles nontissées

a. Présentation du dispositif de mesure

La mesure du potentiel d'écoulement permet de déterminer la densité de charge électrique d'une surface, plus communément appelée potentiel zêta (ξ), et ainsi de mettre en évidence la présence de l'agent antibactérien. Ce dernier est déterminé à l'aide du Zetacad de Cad Instruments (Figure II-20).

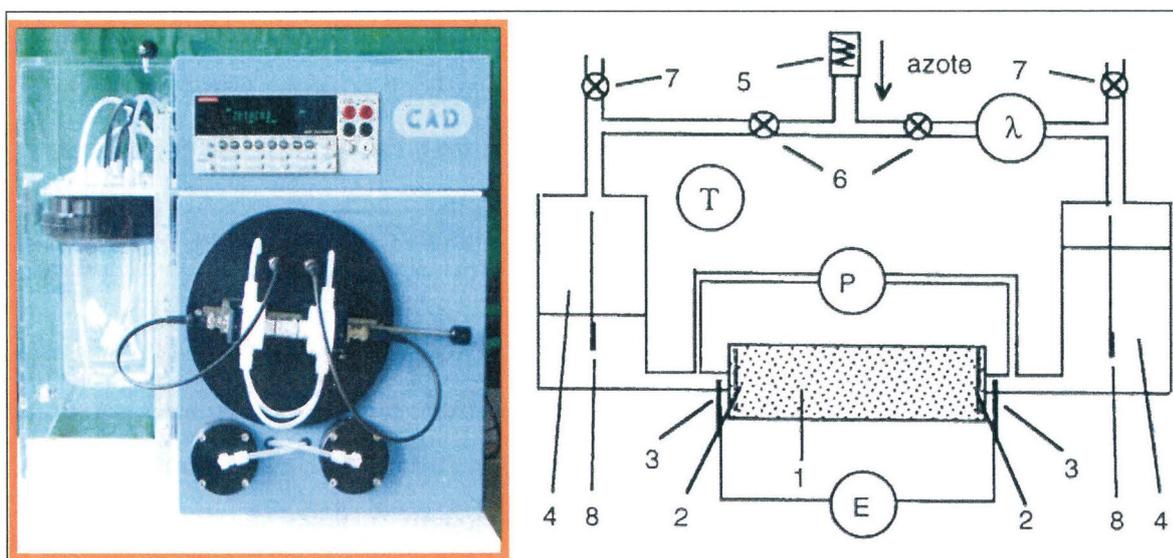


Figure II-20 : Appareil ZETACAD et Schéma de principe de montage (selon CAD Instruments)

Le montage est constitué de la manière suivante (Figure II-20) : l'échantillon est maintenu dans la colonne (1) à l'aide de filtres de 70 μ m (2). Des électrodes d'AgCl (3) sont disposées de part et d'autre des filtres. L'électrolyte est déplacé entre les récipients (4) sous

pression d'azote (0 à 500 mbar) au moyen d'une vanne d'admission (5). Le sens de déplacement est commandé au moyen d'un jeu de vannes de circulation et de mise à l'air (6 et 7).

L'inversion du sens est provoquée par des capteurs de niveau en argent plongés dans la solution (8). Les paramètres acquis sont la pression (P), la tension (E) aux bornes de la colonne, la conductivité de la solution (λ) et la température du montage (T).

La mesure consiste à appliquer un flux d'une solution d'électrolytes au travers d'une cellule contenant le matériau à analyser. Pour cela, on applique une pression constante (ΔP , en mbar) sous forme de paliers et on mesure la différence de potentiel aux bornes de la colonne (ΔE , en mV). L'appareil est piloté par un ordinateur sur lequel on programme le déroulement de l'expérience : pression à imposer, temps pendant lequel on reste à cette même pression, augmentation par palier de cette pression. A partir de ces variations de pression et de tension, il est possible d'obtenir la droite $E = f(P)$ (Figure II-21). Le coefficient directeur de cette droite ($E/\Delta P$) sera utilisé pour calculer le potentiel zêta.

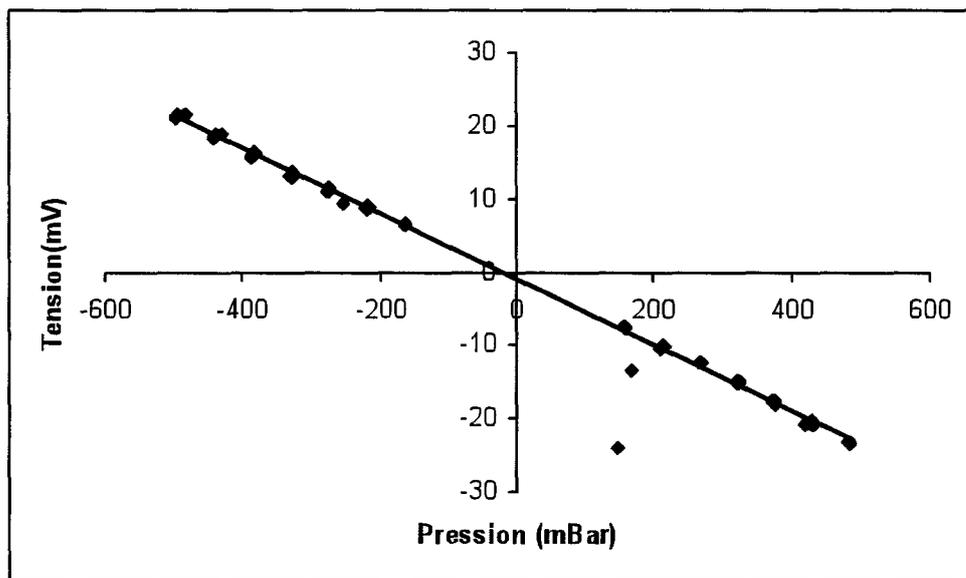


Figure II-21 : Courbe type de l'évolution de la tension en fonction de la pression

Pour la mesure du potentiel zêta sur les structures nontissées avant ou après fonctionnalisation, ces dernières sont placées dans 1 litre de solution d'électrolyte (KCl de concentration 10^{-3} mol/L) pendant 24 heures, le temps qu'un équilibre se fasse entre la matière et la solution. A partir des courbes $E = f(P)$ pour différents pH (Figure II-21), on détermine la pente de la droite expérimentale de la tension en fonction de la pression ($E/\Delta P$).

La mesure la conductivité de la solution λ , et la température T sont effectuées juste après la mesure. Le potentiel zêta peut donc être calculé selon la formule suivante :

$$\xi = \frac{E}{P} \cdot 10000 \cdot 13,55 \cdot C \cdot \lambda$$

Avec : C un facteur regroupant la constante diélectrique du milieu et la viscosité de la solution, toutes deux dépendantes de la température en (°C). La loi phénoménologique qui détermine C est :

$$C = 16,32 - 0,35197 \cdot T + 0,00351 \cdot T^2$$

b. Résultats du potentiel zêta des structures nontissées vierges (ie avant fonctionnalisation)

La Figure II-22 présente l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH des différentes structures nontissées utilisées pour cette étude, avant toute fonctionnalisation : à savoir le MB30 (PP), le SB25 (PP), le JE2b (PET) et le C4 (PET/PA 6).

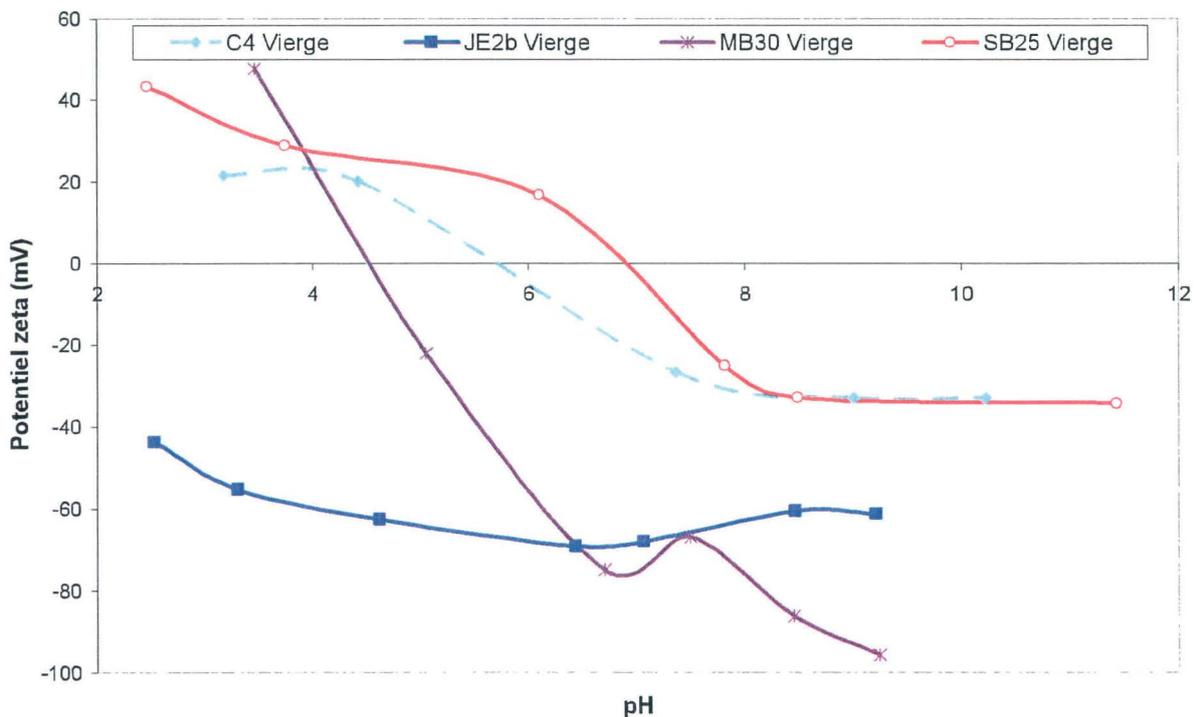


Figure II-22 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour les supports nontissés vierges en PET (JE2b, C4) et en PP (MB30, SB25)

On pourrait s'attendre à ce qu'un polymère organique neutre (comme le PP par exemple), ne contenant pas de groupes fonctionnels ioniques, n'ait pas de charge de surface et

un potentiel zêta de zéro. Or ce dernier possède un potentiel zêta négatif à partir de pH 4,5 (MB30) et 7 (SB25) (Figure II-22). Cette observation suggère que les anions de la phase aqueuse s'accumulent préférentiellement dans la couche immobile de Stern. Jacobasch et al. [JAC 98] l'ont mis en évidence en mesurant le potentiel zêta de supports en PTFE et en PEEK en solution aqueuse de KCl. Ces deux matériaux polymériques ne possédant pas de groupements de surface dissociables, présentent tous les deux un potentiel zêta négatif qui s'explique par la présence des anions dans la couche de Stern pouvant alors être soit des ions chlorure, ou soit des ions hydroxyde provenant de l'autodissociation de l'eau. Werner et al. [ZIM 06] ont également montré par des mesures de potentiel zêta qu'il existe une forte adsorption préférentielle d'hydroxyde à l'interface eau/fluoropolymère, et cela même en présence d'importantes concentrations en chlorure. Ainsi, les potentiels zêta négatifs de ces polymères organiques semblent découler de la présence d'ions hydroxyde dans la couche de Stern. La différence entre les échantillons MB30 et SB25 pourrait venir de la présence de charges électrostatiques à la surface des fibres du MB30 qui favoriserait l'adsorption des ions hydroxydes, ce qui conduit à un point isoélectrique à pH plus acide et un potentiel zêta de plus grande amplitude en milieu basique.

La courbe d'évolution du potentiel zêta pour la structure nontissée JE2b (Figure II-22) montre un comportement attendu pour une surface de PET. On remarque que les valeurs de ξ sont négatives quel que soit la valeur du pH. Cette valeur négative est liée à la présence de groupements carboxyliques (-COOH) dans le PET qui se dissocient en présence de la solution d'électrolyte (Figure II-23).

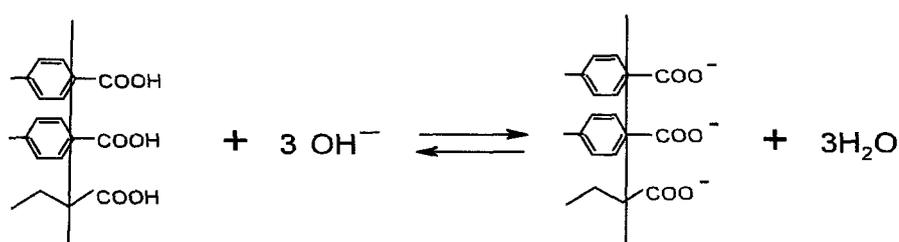


Figure II-23 : Dissociation des groupements carboxyliques à pH basique

En conséquence du caractère amphotère du PA6 présent dans les supports nontissés C4, deux plateaux de potentiel zêta semblent se dessiner (Figure II-22). Un premier en milieu acide à pH 2-4 (lié à la protonation des H^+ sur les sites $-NH_2$) et un second en milieu alcalin à pH 8 (lié à la déprotonation des groupements carboxyliques -COOH facilement accessibles à la surface des fibres de PA6 et de PET, ce qui se traduit par l'apparition d'une charge négative). On peut noter un point isoélectrique pour la structure C4 à pH 5,8.

IV.2. Evaluations biologiques et microbiologiques

IV.2.1. Biologiques

Les tests cellulaires *in vitro* ont été réalisées avec des cellules épithéliales embryonnaires humaines L132 (ATCC CCL5), suite aux normes européennes et internationales (ISO 30993-5 10993-5/EN). Ces cellules ont été sélectionnées pour leur forte sensibilité aux substances toxiques, pour leur bonne reproductibilité et leur efficacité de clonage d'environ 37 % [HOR 02; PUC 55].

Toutes les incubations de cellules *in vitro* ont été réalisées à 37 °C dans un incubateur à CO₂ (5 % atmosphère) et sous 100 % d'humidité relative avec une grande stabilité de tous les paramètres techniques.

Les normes internationales et européennes ISO 10993-5 et EN 30993-5 définissent une batterie de tests de cytotoxicité *in vitro* dont le choix dépend de la nature de l'échantillon à évaluer, du site potentiel d'utilisation et de la nature de l'utilisation.

Deux modes différents de stérilisation ont été pratiqués, à savoir par imprégnation dans de l'éthanol pendant 10 minutes puis séchage ou par irradiation UV pendant 2 heures, et une possible explication de résultats différents peut en résulter. Le contrôle positif pour les tests biologiques est le nickel.

Tous les tests biologiques ont été effectués au sein du Groupe de Recherche sur les Biomatériaux (INSERM U1008, GRB, Université Lille 2).

a. Viabilité cellulaire - Cytotoxicité des matières actives seules

Les effets cytotoxiques de toute substance chimique peuvent être évalués par la mesure de la vitalité d'une population de cellules en présence de cette substance. La CL 50 ou concentration létale à 50 %, exprimée en mg/mL ou en mg/L est la concentration de substance chimique qui produit 50 % de mort cellulaire *in vitro*. Elle caractérise la toxicité d'un produit.

Le test de viabilité cellulaire consiste en l'évaluation de la concentration létale 50 % CL 50 sur cellules épithéliales (L132, ATCC-CCL5) par la méthode de formation de colonies ou méthode du clonage. On cherche donc à déterminer la dose toxique d'un produit.

❖ Procédure expérimentale de mesure de la viabilité cellulaire

Les cellules sont préalablement ensemencées dans des boîtes de culture 48 heures avant le test afin qu'elles se trouvent dans une phase exponentielle de prolifération pour la manipulation. Elles sont ensuite ensemencées dans des boîtes de Pétri (diamètre 50 mm, Costar) à la densité initiale de 300 cellules/boîte pour obtenir environ 100 colonies par boîte de culture. Le milieu de culture est le MEM de Eagle (Eurobio), supplémenté par 10 % (v/v) de sérum de veau foetal (SVF, Eurobio). Les cellules ont été continuellement exposées à des concentrations croissantes en substances actives à tester. Après incubation pendant 9 jours à 37 °C sous atmosphère humide contenant 5 % de CO₂ et sans changement de milieu, les cellules vivantes se déposent au fond de la boîte et commencent à proliférer en formant des clones. En effet, chaque cellule qui s'est déposée au fond de la boîte de Pétri est à l'origine de la formation d'un clone, colonie de cellules filles et petites-filles qui restent agglutinées par chimiotactisme. Le milieu de culture est alors supprimé et les clones adhérents au fond de la boîte sont colorés au violet de cristal afin d'être dénombrés au microscope binoculaire. Rapporté au nombre de cellules initialement introduites (nombre de clones dans le témoin ie sans produit), on obtient une courbe de taux de survie des cellules en fonction de la concentration en substance active. La concentration toxique CL 50 correspond au taux de survie de 50 %.

Les résultats sont exprimés en valeurs moyennes +/- SD à l'égard du contrôle (100 %), et sont comparés avec le nickel comme contrôle positif, puisqu'il est toxique à très faible concentration (CL 50 atteinte pour quelques ppm).

❖ Résultats obtenus sur les agents antibactériens seuls

Au moins six expériences répétées ont été réalisées en triple exemplaire pour chaque concentration avec les différents agents antibactériens utilisés dans notre étude.

La Figure II-24 illustre les résultats obtenus avec les polymères P1 et Px en comparaison avec le nickel. L'évolution du taux de survie des cellules, exprimé en %, dépend de la concentration en principes actifs.

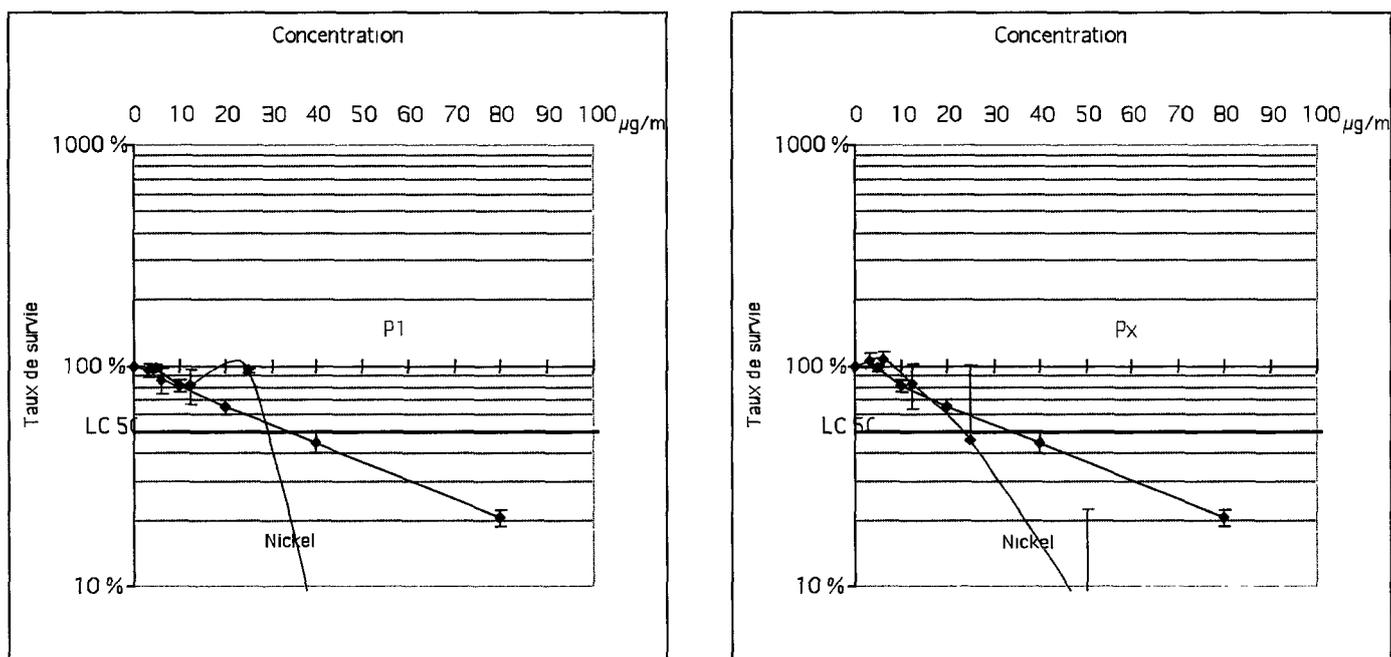


Figure II-24 : Viabilité des cellules épithéliales humaines L132 en présence de différentes concentrations de polymère P1, de polymère de Px et de Nickel pur à titre de comparaison

Les résultats montrent pour le témoin positif (Nickel) une diminution monotone de la survie des cellules lorsqu'elles sont en contact avec des concentrations croissantes de produit. La CL 50 est obtenue pour environ 35 ppm de Ni. Pour les deux polymères, P1 et Px, aux faibles concentrations, il y a peu d'effet sur la vitalité cellulaire. Ensuite il y a une chute de la population très marquée et la vitalité de 50 % est observée pour une concentration de 25 ppm (CL 50).

Les résultats de l'ensemble des molécules étudiées sont repris dans le Tableau II-5. Pour les molécules d'ammonium quaternaire, l'AQ1 avec une CL 50 à 3 ppm, présentent une plus grande toxicité vis-à-vis des cellules épithéliales que les deux polymères, alors qu'à l'inverse l'AQ2 est autant toxique que les deux polymères (CL 50 à 25 ppm).

	CL 50 (ppm)
AQ1	3
AQ2	25
P1	25
Px	25

Tableau II-5: CL 50 (ppm) des molécules antibactériennes étudiées

b. Vitalité cellulaire - Cytotoxicité des supports nontissés vierges et fonctionnalisés

Ce test de fonction cellulaire consiste à quantifier la vitalité des cellules présentes sur les supports nontissés (PP et PET avant et après fonctionnalisation) par dosage fluorométrique. Le réactif Bleu Alamar (Interchim) incorpore un indicateur de croissance colorimétrique et fluorescent basé sur la détection de l'activité métabolique cellulaire au niveau d'enzymes mitochondriales. Le système comprend un indicateur de l'oxydation/réduction qui devient fluorescent et change de couleur en réponse à la réduction chimique du milieu de culture. Cette transformation n'est possible que par des cellules vivantes. L'intensité de la coloration est proportionnelle à l'activité cellulaire.

❖ Procédure expérimentale de mesure de la vitalité cellulaire

Les cellules, à la densité initiale de 10.000 cellules/puits (5.700 cellules/cm²), sontensemencées dans des plaques multipuits (24 puits de 15 mm de diamètre, Costar) contenant les échantillons d'un diamètre de 14,9 mm. Un anneau en caoutchouc (Viton®) parfaitement biocompatible est placé sur l'échantillon à tester afin de le maintenir au fond du puits. Le milieu de culture, pour les cellules L132 est le Milieu Eagles Modifié (MEM) N°0011 (Eurobio) supplémenté avec 10 % de sérum de veau foetal (SVF).

Les cellules sont mises à incuber à 37 °C en atmosphère humide contenant 5 % (v/v) de CO₂ pendant 3 et 6 jours. A la fin des périodes d'incubation des cellules (3 et 6 jours), le milieu est prélevé, 500 µL d'une solution à 10 % en volume de Bleu Alamar sont ajoutés dans le milieu de culture. La boîte est ensuite placée dans l'étuve à 37 °C pendant 3 heures.

Après réaction, le mélange milieu de culture/Bleu Alamar est récupéré et transféré dans une nouvelle plaque multipuits (boîte NUNC 96 puits à fond noir, Figure II-25a) en prenant soin de le préserver de la lumière. Les mesures de la fluorescence à 560 nm sont effectuées à l'aide d'un lecteur de fluorescence (Twinkle LB 970 – Berthold, Figure II-25b). Les valeurs obtenues sont exprimées en pourcentage par rapport au témoin positif TCPS (fond de la boîte de culture en polystyrène). Les mesures ont été triplées par groupes de supports testés (moyenne sur 5 mesures).

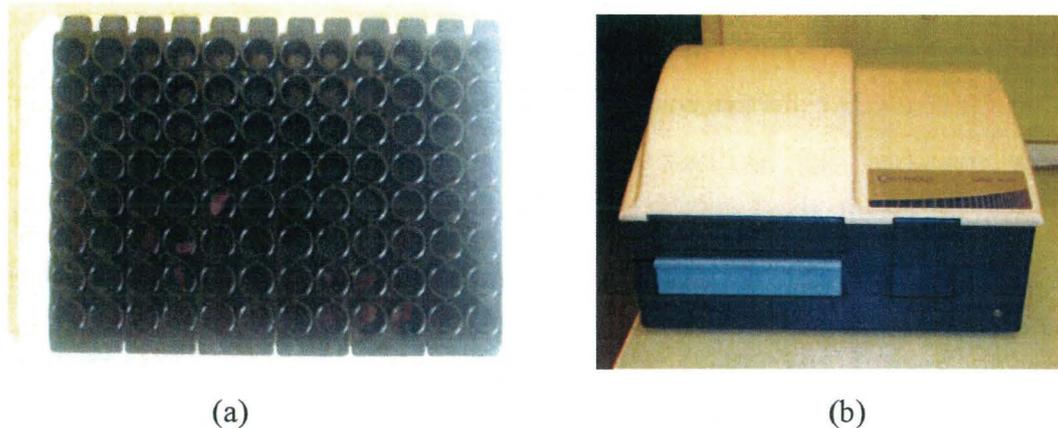


Figure II-25 : (a) Boîte multipuits pour fluorométrie (NUNC®) et (b) Fluorimètre Twinkle LB 970 (Berthold)

❖ Résultats obtenus sur les nontissés avant fonctionnalisation

Les résultats de vitalité cellulaire sur les structures nontissées vierges sont présentés sur la Figure II-26. Le témoin négatif est le nickel (toxique) : vitalité de 16 +/- 2 % au bout de 3 jours et de 3 +/- 1 % au bout de 6 jours. On considère que la vitalité cellulaire doit être supérieure ou égale à 80 % pour les échantillons ne présentant pas de cytotoxicité.

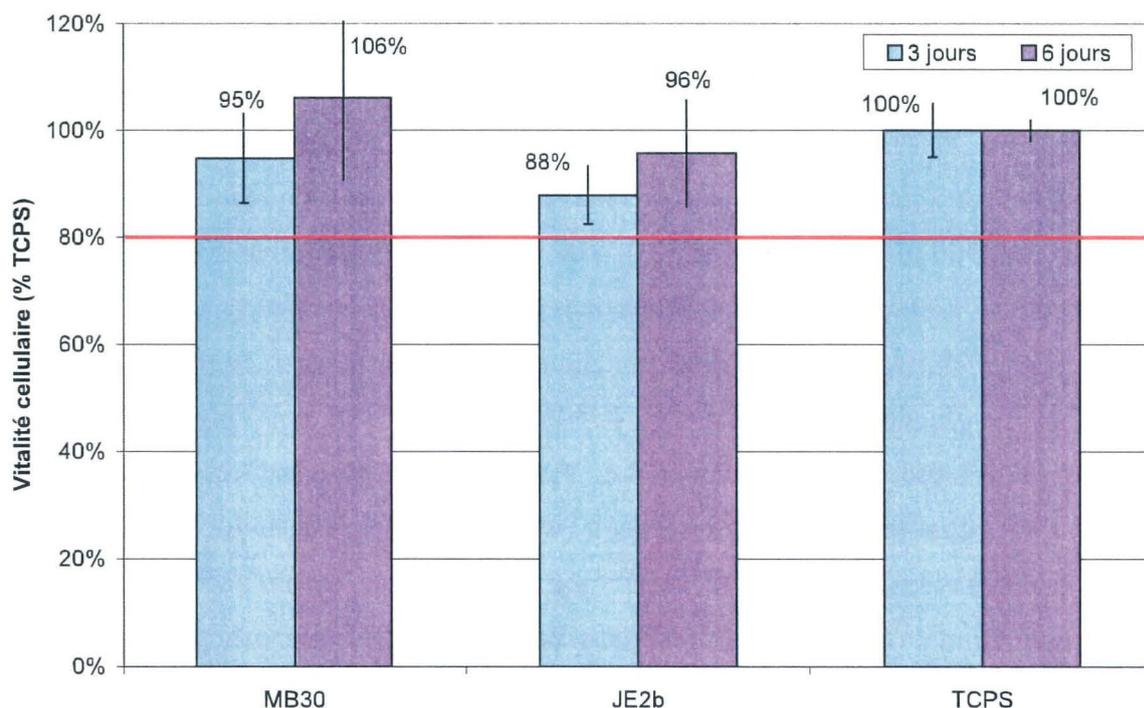


Figure II-26 : Vitalité des cellules L132 sur les supports nontissés vierges MB30 (PP) et JE2b (PET), après 3 et 6 jours d'incubation

Les supports nontissés vierges en PP et PET montrent une légère diminution du nombre de survie cellulaire au bout de 3 jours (Figure II-26), qui peut sans doute s'expliquer

par une adaptation des cellules à la structure poreuse des nontissés. Cependant, cela n'entraîne en rien une gêne à la prolifération des cellules, puisqu'au bout de 6 jours, le taux de survie cellulaire augmente à nouveau, jusqu'à atteindre son niveau initial, voire même à le dépasser (comme c'est le cas pour le support en PP). Le taux de vitalité cellulaire pour les structures MB30 et JE2b est supérieur à 80 % et donc ces supports (avant fonctionnalisation) ne présentent aucune cytotoxicité.

IV.2.1. Microbiologiques (GRB, ANIOS)

a. Diffusion sur gélose - Test bactériologique sur gélose

Ce test, basé sur la norme internationale ISO 20743:2007, a été effectué au sein de l'Institut Pasteur, en partenariat avec le Groupe de Recherche sur les Biomatériaux (INSERM U1008, GRB, Université Lille 2).

La culture des bactéries est réalisée sur une gélose Muller Hinton (PC65-OXOID). Celles-ci sont ensuite incubées 24 heures à 37 °C afin de réaliser les différentes manipulations. Le jour suivant, 10 mL de Ringer Cystéiné (RC) (PC19 - Oxoid) sont ajoutés afin de mettre en suspension les bactéries. Une goutte de cette solution est mélangée dans 10 mL de RC. Cette suspension a une concentration de 10^5 bactéries/mL et peut être vérifiée par dénombrement.

Le jour de la manipulation, la gélose est préparée dans les boîtes de Pétri (90 mm de diamètre) et 0,1 mL de la suspension bactérienne à 10^5 bactéries/mL est étalée. Les échantillons sont ensuite déposés sur la gélose (Figure II-27).

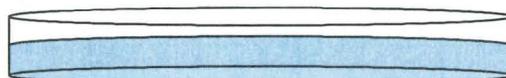


Figure II-27 : Schéma d'une boîte de Pétri gélosée et ensemencée pour le test de diffusion sur gélose

Ainsi, afin de confirmer la bonne fixation (ou accroche) des principes actifs employés, une technique utilisée en bactériologie médicale est employée : la méthode par diffusion en milieu gélosé (à base d'agar uniformément ensemencé avec une suspension de la bactérie à étudier) ou encore méthode des disques, réalisée dans une boîte de Pétri (Figure II-28).

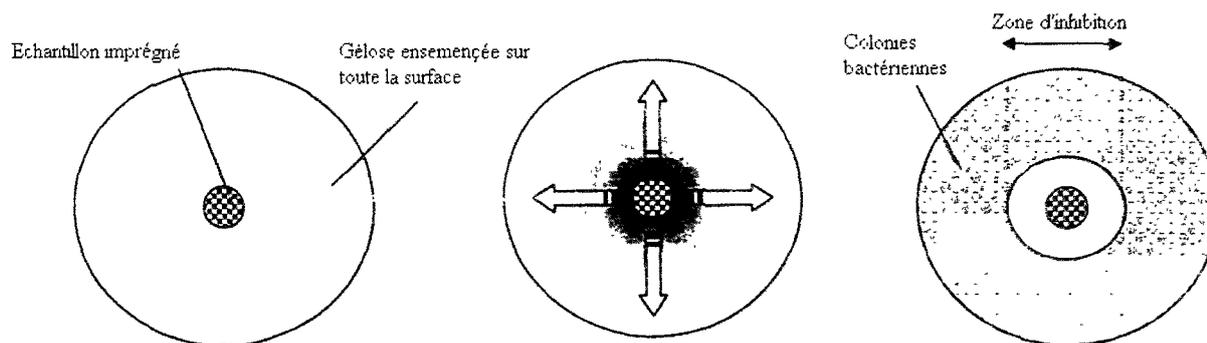


Figure II-28 : Schéma du principe de la méthode de diffusion sur gélose

En effet, s'il y a diffusion du principe actif au sein de la gélose, on détermine alors un gradient de concentration. Après incubation, les bactéries croissent sur toute la surface de la gélose sauf là où elles rencontrent une concentration suffisante en principe actif pour inhiber leur croissance, et une zone circulaire indemne de colonies, appelée zone d'inhibition, apparaît alors autour des disques. Plus le diamètre de cette zone est grand, plus la souche est sensible au principe actif. A contrario, plus il est petit, plus la bactérie est résistante.

La (ou les) souche(s) utilisée(s) est (sont) la *S.aureus* CIP224 et *E.coli* LF014.

b. Efficacité antibactérienne

Ce test a été effectué au sein des laboratoires ANIOS.

La méthode utilisée pour quantifier l'activité ou l'efficacité antibactérienne (bactériostatique ou bactéricide) des surfaces fonctionnalisées a été déterminée selon la méthode japonaise JIS Z 2801 2000 (Japanese Industrial Standard). Cette méthode *in vitro* par absorption consiste à déposer un inoculum (0,4 mL) de suspension bactérienne ($2,5$ à $10 \cdot 10^5$ UFC/mL) sur la surface test et sur le témoin non traité (5x5 cm). Après incubation à différents temps à 35 ± 1 °C et sous atmosphère humide (HR ≥ 90 %), on prélève un volume donné du bouillon et on réalise différentes dilutions du liquide de récupération que l'on incorpore en gélose, pour une incubation de 40 à 48 heures à 35 °C. On mesure finalement par dénombrement la quantité de micro-organismes survivants selon la formule suivante :

$$R = \log\left(\frac{B}{A}\right) - \log\left(\frac{C}{A}\right) = \log\left(\frac{B}{C}\right)$$

Avec :

A : témoin dénombrement à T_0

B : témoin dénombrement après chaque temps d'incubation (pas de film de recouvrement)

C : valeur moyenne du dénombrement après inoculation sur support traité et incubation après chaque temps (pas de film de recouvrement)

R : Valeur de l'activité antimicrobienne

Le *S. aureus* ATCC 6538 a été sélectionné comme souche test pathogène (recommandée par la norme EN 1040 d'activité bactéricide). Cette bactérie est constituée de cellules arrondies (cocci à Gram positif) immobiles et disposées en amas, et est souvent responsable d'infections graves telles que les maladies nosocomiales.

Le Tableau II-6 illustre l'évolution du nombre de bactéries en fonction du temps sur les différents supports nontissés vierges étudiés. La variation, exprimée en log, est obtenue pour chaque support vierge grâce au rapport entre le nombre de bactéries présentes au temps T et le nombre de bactéries présentes au temps T_0 . Un signe positif de cette variation sera donc synonyme d'une croissance de la population bactérienne ; inversement, un signe négatif sera synonyme d'une réduction de la population bactérienne.

	Variation du nombre de bactéries exprimée en log				
	T = 5 min	T = 15 min	T = 30 min	T = 1 h	T = 2 h
MB30	0,10	0,03	0,07	- 0,10	- 0,04
SB25	0,15	0,11	0,08	0,11	0,23
JE2b	0,03	- 0,07	0,03	- 0,03	0,03
C4	0	- 0,04	0,03	0	0,07

Tableau II-6: Variation du nombre de bactéries (exprimée en log) sur supports nontissés vierges pour différents temps par rapport au témoin à T_0 (signe positif = augmentation ; signe négatif = diminution)

Quel que soit le support nontissé vierge, aucune variation significative de la population bactérienne au cours du temps n'est observée. On peut donc raisonnablement conclure que les supports nontissés vierges ne présentent intrinsèquement pas d'activité antibactérienne.

IV.3. Récapitulatif des caractérisations sur supports nontissés traités

La Figure II-29 résume schématiquement les différentes caractérisations réalisées après lavage sur les structures nontissées fonctionnalisées. L'objectif est d'une part de trouver des conditions optimales transposables industriellement, et d'autre part de mieux comprendre la structure des textiles fonctionnalisés ainsi que leur surface.

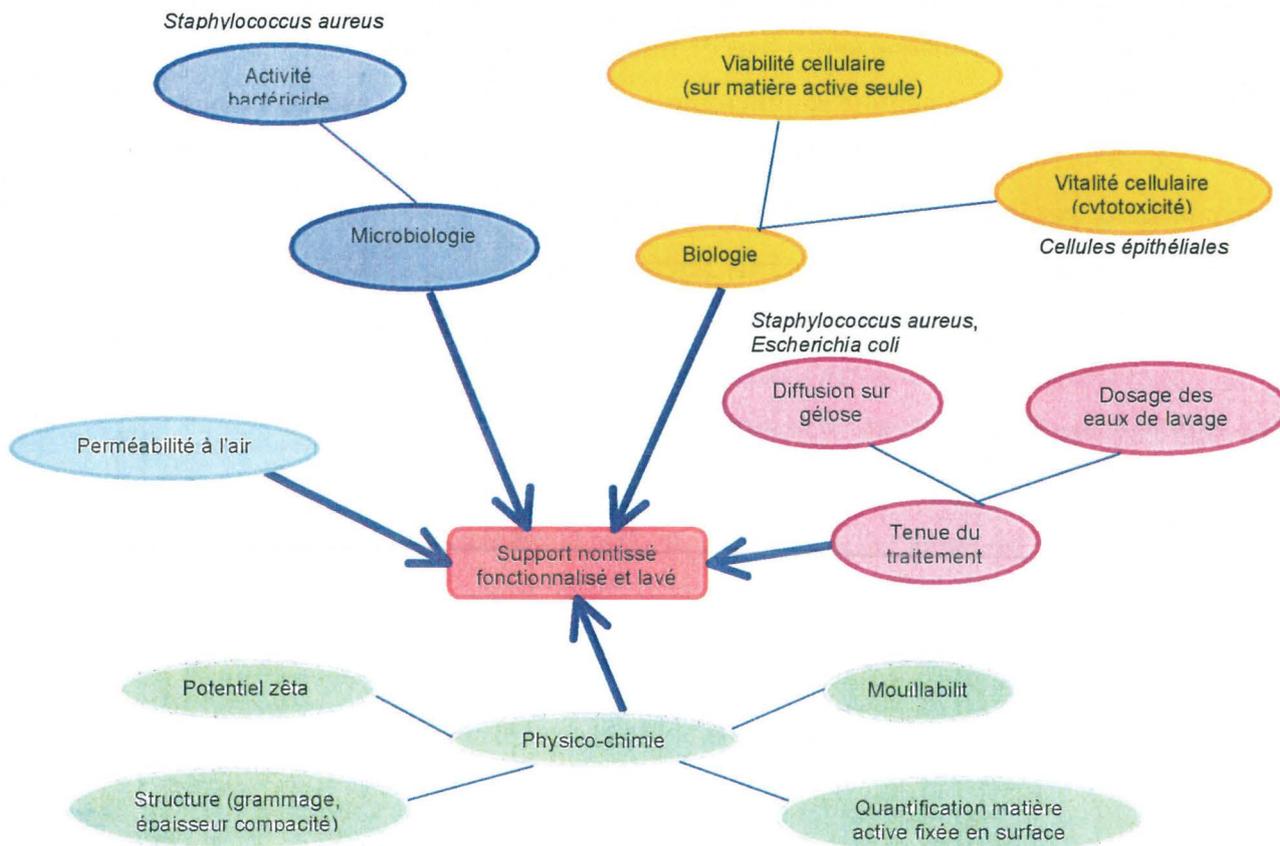


Figure II-29 : Récapitulatif des différentes caractérisations réalisées sur les supports nantissés fonctionnalisés et lavés

Références bibliographiques

- [ADA 97] Adamson A.W. and Gast A.P. *Capillarity*. In Physical chemistry of surfaces. John Wiley & Sons, 1997, p. 4-47.
- [BRO 07] Broje V. and Keller A.A. *Interfacial interactions between hydrocarbon liquids and solid surfaces used in mechanical oil spill recovery*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 305. p. 286–292.
- [BUT 06] Butt H.-J., Graf K. and Kappl M. *Physics and Chemistry of Interfaces*. 2nd Ed., Wiley – VCH, 2006, p. 127.
- [CER 10] CERIG. *Schéma du principe de l'extrusion-soufflage (meltblown) et de l'extrusion (spunbond)*. Consultable en octobre 2010 à partir du lien suivant : <http://cerig.efpg.inpg.fr/tutoriel/non-tisse/page03.htm>
- [CHE 10] ChemAxon. *Logiciel de calcul théorique de pK_a* . Disponible en ligne (octobre 2010) depuis le lien suivant : <http://www.chemaxon.com/products/calculator-plugins/pka/>
- [CHE 09] Chen X., Vroman P., Lewandowski M., Perwuelz A. and Zhang Y. *Study of the Influence of Fiber Diameter and Fiber Blending on Liquid Absorption Inside Nonwoven Structures*. Textile Research Journal, 2009, Vol 79(15), p. 1364–1370.
- [DEG 02] De Gennes P.-G., Brochard-Wyart F. and Quéré D. *Capillarité et pesanteur*. In Gouttes, bulles, perles et ondes. Editions Belin, 2002, p. 38-68.
- [GOO 93] Good R.J. In *Contact Angle, Wettability and Adhesion*. K.L. Mittal, ed., VSP, Utrecht, The Netherlands, 1993, p. 3-36.
- [GOT 04] Gotoh K. In *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, Vol. 3*, K.L. Mittal, ed., VSP, Utrecht, The Netherlands, 2004, p. 129-132.
- [HOR 02] Hornez J.C., Lefèvre A., Joly D. and Hildebrand H.F. *Multiple parameter cytotoxicity index on dental alloys and pure metals*. Biomolecular Engineering, 2002, 19, p. 103-118.

- [HOR 00] Horrocks A.R. and Anand S.C. *Handbook of technical textiles*. Woodhead Publishing Limited, 2000, 576 p.
- [JAC 98] Jacobasch H.-J., Simon F. and Weidenhammer P. *Adsorption of ions onto polymer surfaces and its influence on zeta potential and adhesion phenomena*. Colloid Polym Sci., 1998, 276, p. 434-442.
- [KAR 99] Karger-Kocsis J. *Polypropylene - An A-Z Reference*. Springer – Verlag, 1999, 992 p.
- [MAR 09] Mark J.E. *Polymer Data Handbook*. 2nd ed. Oxford University Press, 2009, p. 784.
- [PAY 09] Payen J. *Etude et développement de structures fibreuses nontissées dédiées à la filtration de particules fines dans l'air*. Thèse, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2009.
- [PER 04] Perwuelz A., Campagne C., Di J. and Liu W. *Surface treatment of fabrics: wetting and capillarity aspect*. World Textile Conference – 4th AUTEX Conference, Roubaix, Juin 2004.
- [PUC 55] Puck T.T. and Marcus P.I. *A rapid method for viable cell titration and clone production with HELA cells in tissue culture—the use of X-irradiated cells to supply conditioning factors*. Proc. Natl. Acad. Sci., 1955, 41, p. 432–437.
- [WHI 82] White L.R. *Capillary Rise in Powders*. J. Colloid Interface Sci., 1982, 90, p. 536–538.
- [ZHU 06] Zhu L., Perwuelz A., Lewandowski M. and Campagne C. *Wetting Behavior of Thermal Bonded Polyester Nonwoven Fabrics: Importance of Porosity*. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102 (1-5), p. 387-394.
- [ZIM 06] Zimmermann R., Dukhin S. and Werner C. *Electrokinetic Measurements Reveal Interfacial Charge at Polymer Films Caused by Simple Electrolyte Ions*. J. Phys. Chem. B, 2001, 105, p. 8544-8549.

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

A. Fonctionnalisation antibactérienne de nontissés en PP

Cette partie est focalisée sur la fonctionnalisation antibactérienne des supports nontissés en PP, à savoir le Meltblown de 30 g/m² et le Spunbond de 25 g/m².

L'objectif a été de rechercher des conditions optimales pour fonctionnaliser une structure textile par foulardage (dépôt de matière active par imprégnation dans un bain puis exprimage entre deux rouleaux sous pression). Pour cela, nous avons fait varier différents paramètres, tels que la structure du support nontissé, ainsi que la composition des solutions antibactériennes (nature et quantité en matière active, quantité de liant).

I. Fonctionnalisation de nontissés en PP à partir de molécules de type ammonium quaternaire

I.1. Application par foulardage

I.1.1. Formulation du bain

Chaque bain de formulation contient un principe actif à base d'ammonium quaternaire. Une première solution (1) est formulée à partir de 50 % d'ammonium quaternaire commercial AQ1, 10 % d'isopropanol et 40 % d'eau. La seconde solution (2) est composée de 50 % d'ammonium quaternaire commercial AQ2 et de 50 % d'eau. Le bain de formulation comporte également un liant cationique L (AEM Nanolink, Devan Chemicals), qui est une dispersion aqueuse d'un polymère réactif. La solution finale sera constituée de 10 % en matière active de la solution (1) ou (2) diluée dans de l'eau et de 2 % de liant L.

I.1.2. Procédé de foulardage

Les taux d'empot après deux foulardages sur les différentes structures nontissées sont présentés dans le Tableau III-1.

	MB30	SB25
AQ1	163 %	109 %
AQ2	81 %	56 %

Tableau III-1: Taux d'empot après foulardage (2 passages) en fonction du substrat nontissé et du bain de formulation

Pour un même support, le taux d'emport est plus important avec la solution contenant l'AQ1 par rapport à l'AQ2. Cette différence s'explique par la présence d'un agent mouillant, l'isopropanol, dans la formulation de l'AQ1 qui intervient au niveau des propriétés de surface par l'amélioration de la mouillabilité du support par la solution finale utilisée.

On note également que pour une même formulation, le taux d'emport est supérieur pour le substrat MB par rapport à celui obtenu pour le SB. En effet, le MB possédant des fibres plus fines (cf. Chapitre II - § II.1.1.), la capacité d'absorption est plus grande [CHE 09] et donc la quantité de solution emportée par foulardage également. Selon Chen et al., ceci est dû à la taille des pores ($\sim 23 \mu\text{m}$ de diamètre pour le MB, contre respectivement $\sim 105 \mu\text{m}$ pour le SB) qui sont plus petits et retiennent mieux le liquide, même si la porosité est quasi identique entre les deux supports (environ 86-88 %).

I.2. Optimisation de la procédure de lavage

Afin d'éliminer l'excès de matière active non fixée sur la structure textile, nous avons déterminé le nombre de lavage nécessaire, après fonctionnalisation, pour qu'il n'y ait plus de relargage. Pour rappel, la procédure de lavage a été explicitée dans la partie précédente (cf. Chapitre II - § III.3.).

I.2.1. Analyse des eaux de lavage

Afin de vérifier que les échantillons ne relarguent plus de principe actif, 50 à 100 mL des eaux de lavage sont prélevés à chaque cycle et sont analysés selon les techniques analytiques décrites au Chapitre II (§ II.2.1.a et b).

La Figure III-1 présente sous forme d'histogrammes les résultats des analyses effectuées sur les eaux de lavage des structures textiles MB et SB fonctionnalisées avec une solution contenant 10 % de matière active (AQ1 ou AQ2) et 2 % de liant. Une quantité importante d'ammoniums quaternaires non fixés est éliminée dès le premier lavage. Après trois lavages, les nontissés MB et SB fonctionnalisés ne relarguent pratiquement plus d'ammoniums quaternaires.

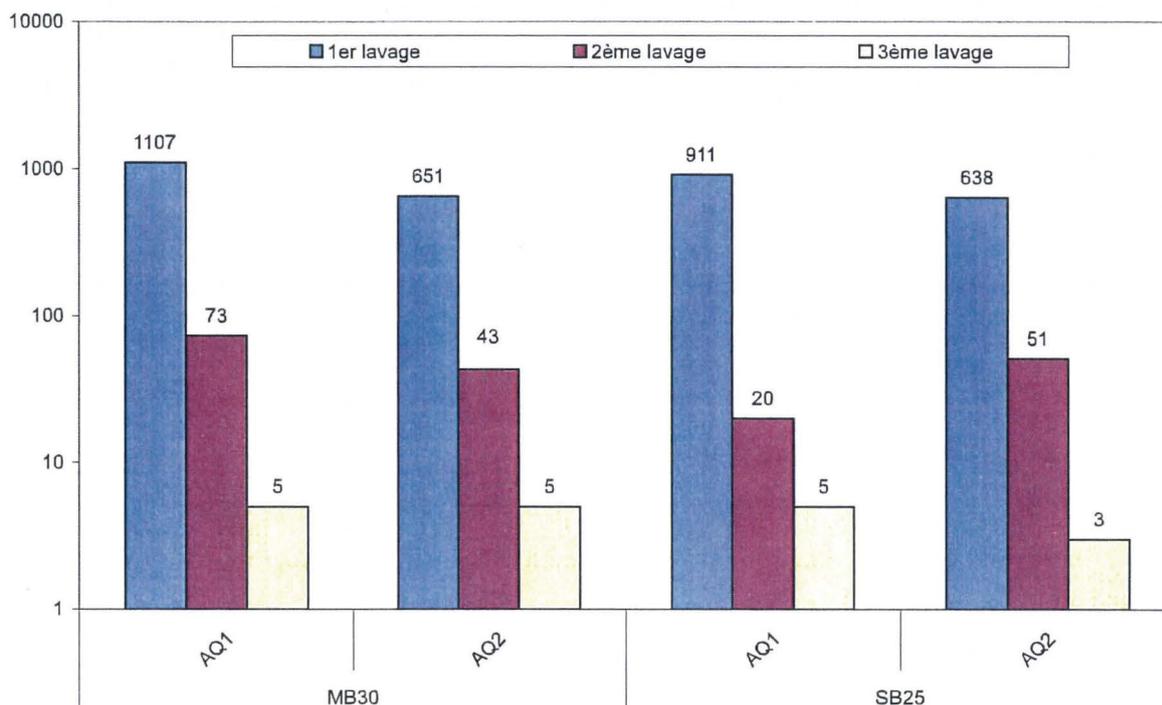


Figure III-1: Quantités résiduelles d'ammoniums quaternaires (ppm) dans les eaux de lavage dans le cas d'un bain formulé avec 10% en matière active (AQ1 ou AQ2) pour différents supports nontissés

Ainsi, nous avons pu montrer qu'après trois lavages, il reste moins de 5 ppm d'ammonium quaternaire en solution, ce qui valide donc cette procédure de lavage. Pour le reste de l'étude, les caractérisations se feront sur les nontissés fonctionnalisés après trois lavages.

1.2.2. Détermination des quantités résiduelles sur supports fonctionnalisés

L'évaluation de la quantité résiduelle d'ammonium quaternaire AQ1 ou AQ2 restant physisorbée sur les supports nontissés fonctionnalisés peut constituer une information importante pour l'interprétation ultérieure des résultats issus des caractérisations, tant physico-chimiques que biologiques et microbiologiques. Cependant, les méthodes analytiques de dosage ne sont pas suffisamment sensibles pour quantifier les quantités d'ammoniums quaternaires retenus sur les fibres. Nous avons tenté de caractériser les quantités de matière active restantes sur les supports textiles par colorimétrie via le bleu de bromophénol ou par spectroscopie infrarouge (FTIR, ATR), ... Le bleu de bromophénol se fixe sur les supports nontissés fonctionnalisés et les teinte d'une couleur bleue, par l'établissement de liaisons de Van der Waals avec les groupements ammonium présents en surface. L'intensité de la couleur augmente avec le nombre de groupements ammonium présents en surface des fibres. La

spectrocolorimétrie s'est révélée inefficace puisque qu'elle n'a pas permis de différencier les différentes structures entre elles. D'une part, la contribution du liant de nature cationique n'a pu être distinguée de celle induite par les groupements ammonium quaternaire, et d'autre part, les différences observées entre les différents supports traités n'étaient pas significatives. La spectroscopie infrarouge, permettant d'identifier la nature des groupements chimiques en surface et de les quantifier, ne s'est pas révélée être une technique d'analyse intéressante pour caractériser les supports fonctionnalisés : l'obtention d'un signal faible engendré par les multiples diffractions du rayonnement (pertes) au sein même des structures textiles n'a pas permis d'aboutir à des résultats exploitables.

Ainsi, la quantité résiduelle d'ammonium quaternaire physisorbée sur les supports nontissés fonctionnalisés peut être estimée par le calcul (Tableau III-2). La quantité de quats emportés lors de la fonctionnalisation par foulardage est obtenue par le produit du taux d'emport et de la concentration en ammonium quaternaire, ramené à la masse de textile fonctionnalisé. La quantité totale de quats éliminés au cours des différents cycles de lavage correspond à la somme sur l'ensemble des lavages des quantités d'ammonium quaternaire dosés. La différence entre ces deux quantités donne la masse d'ammonium quaternaire restant sur le textile pour chaque support et chaque formulation.

		Taux d'emport (%)	Quats emportés (mg)	Quats éliminés lors du lavage (mg)	Quats physisorbés restants (mg)	Quats physisorbés (en mg) / g de matière
MB30	AQ1	163 +/- 10	312 +/- 38	182 +/- 3	130 +/- 41	68 +/- 21
	AQ2	81 +/- 10	162 +/- 29	139 +/- 3	23 +/- 32	12 +/- 16
SB25	AQ1	109 +/- 10	211 +/- 25	182 +/- 3	30 +/- 28	15 +/- 14
	AQ2	56 +/- 10	109 +/- 31	134 +/- 3	-26 +/- 34	-13 +/- 17

Tableau III-2: *Quantité d'ammoniums quaternaires emportés, éliminés lors du lavage et restant physisorbés (en mg) et quantité physisorbés vs quantité de matière, pour les supports nontissés MB30 et SB25 fonctionnalisés à 10% en AQ1 ou AQ2 avec 2% de liant*

Pour un même support, le Tableau III-2 illustre que l'ammonium quaternaire AQ1 a une propension plus forte à rester retenu à la surface des supports nontissés (que ce soit pour le MB30 ou bien pour le SB25), en comparaison avec l'ammonium quaternaire AQ2. Par exemple, pour le MB30, environ 42 % en moyenne de quats restes physisorbés avec la formulation AQ1, pour respectivement seulement 14 % en moyenne avec la formulation AQ2. La présence d'un agent mouillant dans la formulation de l'AQ1, favorisant ainsi une meilleure

adsorption du principe actif à la surface des fibres et au sein de la structure nontissée, peut être une explication.

Pour une même formulation, la structure du support influe sur la quantité de matières actives restantes physisorbées à la surface des fibres : ainsi, indépendamment du taux d'emport, le MB30 peut apparaître comme meilleur support que le SB25 (quantité de quats restant physisorbés après lavage plus grande), quel que soit le principe actif utilisé (et en particulier vis-à-vis de l'AQ1). Ceci peut s'expliquer par la géométrie structurale du MB qui présente des fibres plus fines que pour le SB, et donc plus grande surface de contact.

Cependant, l'application par foulardage des matières actives sur support se révèle être un procédé qui induit des incertitudes, si on souhaite connaître précisément la composition sur le textile. Les principaux facteurs engendrant des incertitudes se situent essentiellement au niveau du taux d'emport :

- Lors du procédé de foulardage, il peut y avoir une perte de matière textile par l'intermédiaire de fibrilles. Cette perte, difficilement maîtrisable, peut être significative par rapport au gain apporté par le traitement;
- La concentration de matière active emportée par le substrat textile peut être différente de la concentration réelle en matière active dans le bain de formulation;
- La répartition des agents actifs peut être hétérogène sur le nontissé en raison des différences de capillarité dans le textile mais aussi de défauts sur les rouleaux exprimeurs du foulard dus à l'usure (les derniers essais réalisés sur un foulard neuf sont beaucoup plus reproductibles).

Ainsi, les valeurs présentées ci-dessus (Tableau III-2) ne correspondent donc pas à des valeurs exactes, ce qui explique que l'on obtienne des valeurs négatives, mais servent seulement d'indications pour l'interprétation des phénomènes mis en jeu et des résultats expérimentaux ultérieurs.

Ce calcul montre que les quantités d'ammonium quaternaire retenues sont très faibles. Ceci explique aussi l'échec des dosages directs à la surface des fibres ou par extraction. Avec les incertitudes des calculs, on ne peut pas certifier qu'il subsiste des ammoniums quaternaires sur les nontissés. Les caractérisations physicochimiques et biologiques doivent nous permettre de lever ces incertitudes.

I.3. Caractérisations biologiques et microbiologiques

I.3.1. Evaluation biologique : Détermination de la cytotoxicité sur supports fonctionnalisés (Vitalité cellulaire)

La cytotoxicité des nontissés fonctionnalisés est analysée afin d'étudier la capacité éventuelle qu'ont les ammoniums quaternaires d'altérer la vitalité des cellules. En effet, les textiles antibactériens en contact direct et permanent avec la peau ne doivent pas présenter de propriétés toxiques.

Les tests de vitalité cellulaire ont été réalisés par dosage fluorométrique à 560 nm avec du Bleu Alamar, après 3 et 6 jours d'incubation (cf. § IV.2.1.b).

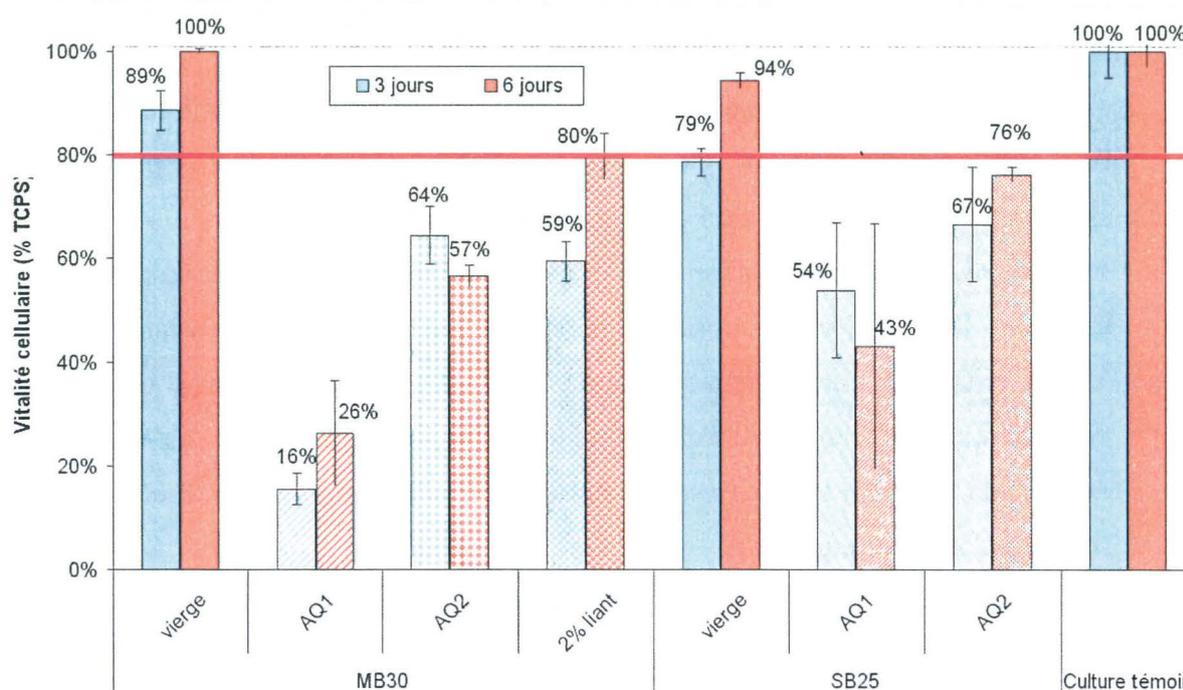


Figure III-2: Vitalité cellulaire (% par rapport à la culture témoin) après incubation (3 et 6 jours) dans le cas d'une formulation à 10% en matière active (AQ1 ou AQ2) et à 2% de liant pour différents supports nontissés

La Figure III-2 présente les résultats des tests de vitalité cellulaire en fonction à la fois de la structure nontissée, et du traitement de fonctionnalisation (AQ1 et AQ2). Une culture témoin est également réalisée et correspond à une culture sans nontissé. Cette référence permet de valider que l'activité métabolique des cellules vivantes est conservée pendant ce test.

Dans le cas présent, la culture témoin conservant une vitalité cellulaire de 100 %, la baisse observée pour les autres essais est exclusivement liée à la cytotoxicité des échantillons

due à la présence du traitement. Une surface est considérée comme non toxique si le pourcentage de vitalité cellulaire est supérieur ou égal à 80 %.

De façon générale, la vitalité cellulaire est toujours inférieure pour les échantillons fonctionnalisés avec la solution contenant du AQ1. Ceci est du à sa plus grande toxicité comparée à celle de AQ2 (CL 50 atteint dès 3 ppm pour AQ1 vs 25 ppm pour AQ2), ainsi que cela a été décrit au Chapitre II (cf. § IV.2.1.b), et également à sa concentration plus élevée à la surface du support nontissé (cf. Tableau III-1 et 2 : 163 % de taux d'emport de AQ1 vs 81 % de AQ2 sur MB30).

On constate que le liant déposé à la surface du nontissé MB30 modifie légèrement la vitalité cellulaire. La vitalité cellulaire après 3 jours est similaire à celle du MB30 traité également avec l'ammonium AQ2. On ne peut donc pas conclure sur la présence ou non de cet ammonium à la surface du textile.

1.3.2. Evaluations microbiologiques : Diffusion sur gélose et efficacité antibactérienne

a. Détermination du diamètre de la zone d'inhibition (par la méthode de diffusion sur gélose)

Au cours du temps, une partie des substances actives physisorbées peut progressivement être désorbée du support textile préalablement fonctionnalisé et induire ainsi une activité bactériostatique.

On souhaite donc, par ce test complémentaire, déterminer la présence ou non d'un halo d'inhibition, synonyme d'un relargage des substances actives au sein du milieu gélosé.

La Figure III-3 illustre par un cliché le test de diffusion en milieu gélosé (Mueller Hinton) sur pastilles de 11 mm de diamètre, fonctionnalisées ou non, en contact direct avec respectivement la souche bactérienne *S. aureus* CIP224 ou *E.coli* LF014 (10^4 bactéries/mL). Pour chaque groupe de supports testés, les mesures ont été triplées.

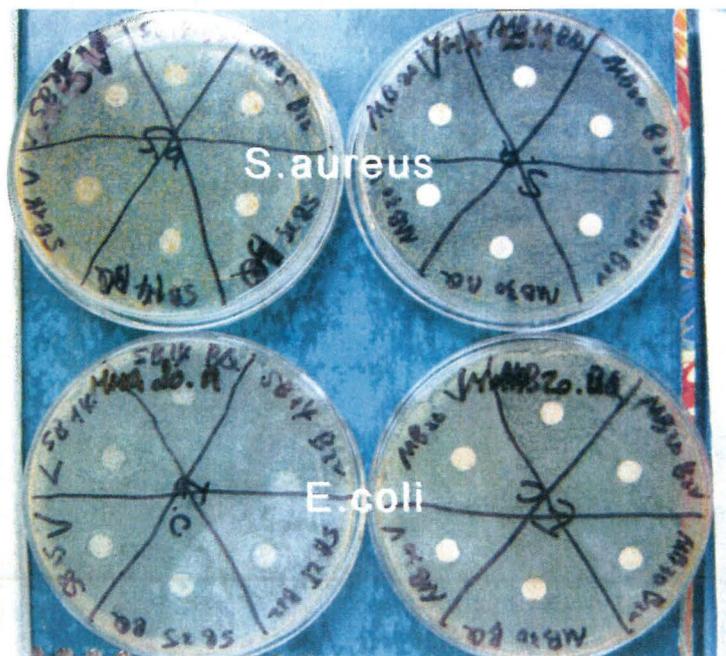


Figure III-3: Cliché du test bactériologique de la zone d'inhibition sur les supports nontissés en PP fonctionnalisés (10% AQ1 ou AQ2 + 2% L) et lavés – Etude menée avec deux souches bactériennes (*S. aureus* et *E. coli*)

Au bout de 24 heures, les bactéries se sont développées dans le fond de la boîte, ce qui s'observe par l'opacité que prend la gélose (Figure III-3).

On constate également très clairement l'absence de zone d'inhibition (zone restée transparente et entourant la pastille d'échantillon, dépourvue de toute prolifération bactérienne, par diffusion de substances actives), quelque soit la souche bactérienne en cause. On peut donc en conclure :

- Soit il y a un bon accrochage des ammoniums quaternaires sur les fibres des nontissés et le procédé de lavage est correct puisqu'il a permis d'éliminer toutes les molécules non fixées;
- Soit il ne reste plus d'ammonium quaternaire sur la surface des supports par élimination lors des cycles de lavage ou bien lors de la procédure de stérilisation à l'éthanol avant le test de vitalité cellulaire.

b. Evaluation des propriétés antibactériennes des surfaces fonctionnalisées

L'efficacité antibactérienne au cours du temps a été réalisée sur la souche bactérienne *S. aureus* ATCC 6538 (Gram +) selon la méthode japonaise JIS Z 2801 2000 (Japanese Industrial Standard) et est représentée sous forme d'histogrammes sur la Figure III-4.

Les structures nontissées fonctionnalisées à 10 % en matière active et lavées présentent une activité antibactérienne globalement satisfaisante. En effet, nous obtenons une réduction de 4 log du nombre de microorganismes vivants en 2 h ou moins avec le MB30. De plus, cela confirme la présence et l'activité des ammoniums quaternaires AQ1 et AQ2 sur le textile.

La structure du support nontissé semble avoir de l'importance sur l'efficacité antibactérienne : cette dernière est nettement meilleure sur le meltblown que sur le spunbond. En l'occurrence, le SB fonctionnalisé avec le principe actif AQ2 donne de mauvais résultats, quel que soit le temps de contact, avec une réduction antibactérienne ne dépassant pas 0,89. A contrario, une réduction antibactérienne significative est obtenue au bout d'1 heure pour le MB30 avec AQ1, de 30 minutes respectivement pour le MB30 avec AQ2 et de 2 heures pour le SB25 avec l'AQ1.

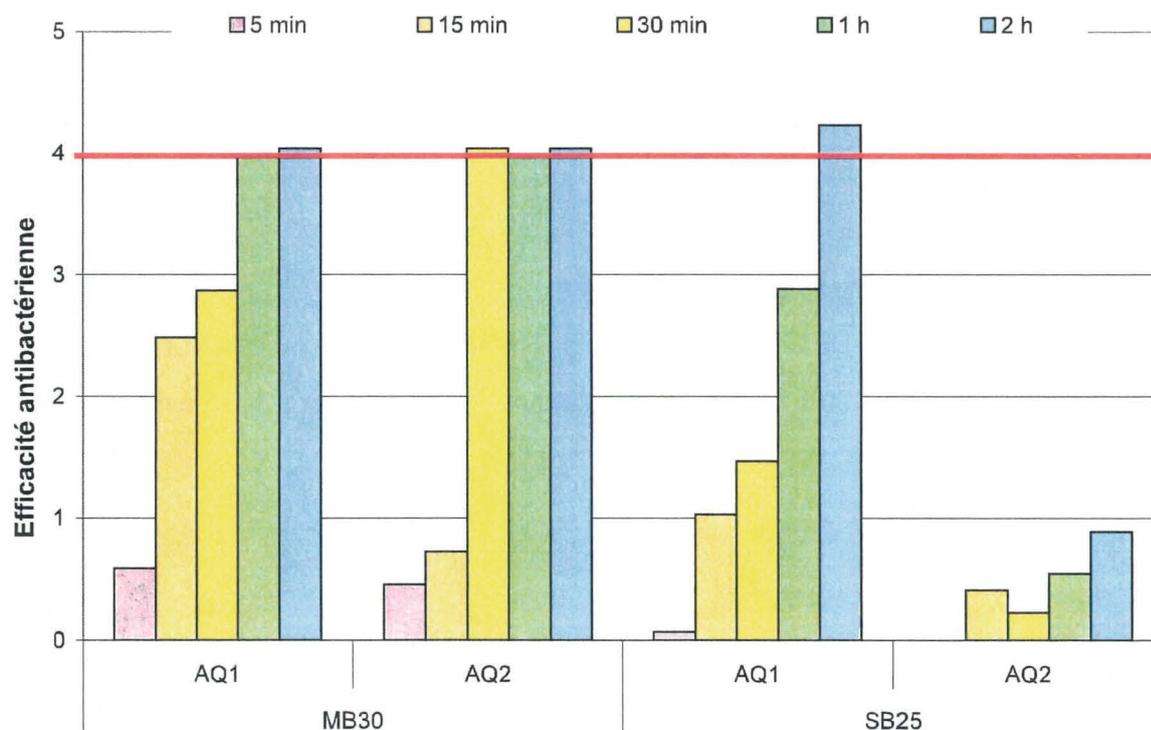


Figure III-4: *Activité antibactérienne au cours du temps en fonction de la structure du nontissé fonctionnalisé avec 10% en AQ1 ou AQ2 + 2% de liant, après 3 cycles de lavage*

Ces résultats montrent que la nature du principe actif joue un rôle dans l'efficacité antibactérienne, mais aussi le type de structure du support.

I.4. Conclusions

Pour résumer brièvement cette première sous-partie, deux substances antibactériennes de type ammonium quaternaire ont été déposées à la surface des fibres et au sein de deux structures nontissées. Ces structures fonctionnalisées et lavées génèrent à la fois une réponse cytotoxique vis-à-vis des cellules épithéliales (vitalité cellulaire) et une activité antibactérienne vis-à-vis de *S.aureus*. Elles présentent également une bonne adsorption ou physisorption des matières actives, puisqu'aucune migration de ces matières actives n'est observée après lavage (élimination du surplus de matière active non physisorbée). Si fixation il y a, celle-ci est attribuée au liant de nature polymérique qui emprisonne les molécules d'ammonium quaternaire. Néanmoins, la quantité totale de matière active restant physisorbée sur support reste très faible, et dépend non seulement de sa nature mais aussi de la structure textile utilisée.

Ainsi, par la suite, les prochains travaux de cette étude se focaliseront uniquement sur l'ammonium quaternaire AQ1. En effet, on obtient une activité antibactérienne satisfaisante avec l'AQ1, quel que soit le support.

L'activité est beaucoup plus faible avec le spunbond SB25 qu'avec le MB30. Ceci peut être dû à un taux de traitement plus faible ou à une zone de contact avec les cellules ou les bactéries moindre. Dans les deux cas, la surface spécifique explique le résultat. En effet, 1 m² de nontissé correspond à 3,5 m² de surface de fibres avec le SB25 et 17 m² avec le MB30. Nous privilégierons donc l'étude avec MB30.

Des résultats complémentaires à venir nous permettront de dégager d'autres tendances quant à l'influence de la structure du support nontissé et de la nature de l'agent antibactérien sur l'efficacité antibactérienne.

II. Optimisation de la fonctionnalisation sur nontissés en PP

Dans cette partie seront présentés les différents résultats obtenus en faisant varier les conditions de fonctionnalisation, à savoir, entre autres, l'utilisation de l'ammonium quaternaire AQ1 à différentes concentrations (en l'occurrence, ici, à des taux moindres, puisque la partie précédente a révélé qu'une grande partie des espèces actives non-physiosorbées étaient éliminées lors des étapes de rinçage). Nous étudierons également l'influence du liant à des teneurs différentes, et l'introduction d'une formulation du bain de foulardage ne nécessitant pas de liant (à l'aide de polymères fonctionnels).

Le nontissé MB30 sera exclusivement utilisé dans cette partie pour les raisons précédemment décrites.

II.1. Formulation du bain de foulardage

II.1.1. Molécules d'ammonium quaternaire avec liant

Chaque bain de formulation contient l'ammonium quaternaire commercial AQ1 comme principe actif, associé au liant cationique L. Différentes solutions finales avec des teneurs différentes en AQ1 (0,2 – 0,5 – 2 – 5 et 10 %) et 2 – 4 ou 6 % de liant L ont été étudiées.

II.1.2. Polymères fonctionnels sans liant

Chaque bain de formulation contient un polymère fonctionnel comme matière active. Une première solution est formulée à partir du polymère de type ammonium quaternaire P1, avec pour solvant l'éthanol. La seconde solution, quant à elle, est composée du polymère de type diamine Px, également dans l'éthanol. La solution finale de chaque bain de formulation comportera 2,5 % du polymère P1 ou Px, dilué dans l'éthanol.

II.2. Application par foulardage et procédure de lavage – Caractérisations

Afin d'éliminer l'excès de matière active non fixée sur la structure textile, nous avons déterminé le nombre de lavage nécessaire, après fonctionnalisation, pour qu'il n'y ait plus de relargage.

II.2.1. Analyse des eaux de lavage – Quantité de quats restant physisorbés

a. Bain de formulation à base d'AQ1 avec liant

La Figure III-5 illustre sous forme d'histogrammes les résultats des analyses effectuées sur les eaux de lavage de la structure MB30 fonctionnalisée à différents taux en AQ1 et en liant (échelle logarithmique).

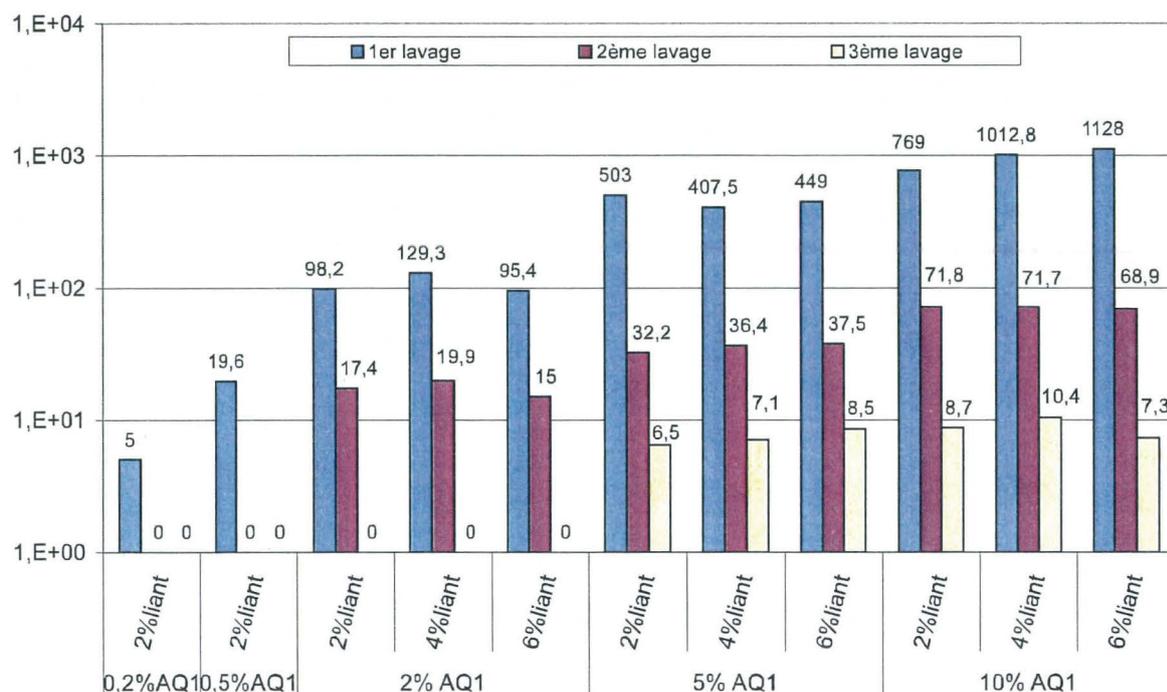


Figure III-5: Quantités résiduelles d'ammoniums quaternaires (ppm) dans les eaux de lavage dans le cas d'un bain formulé avec différents % en matière active (AQ1) et en liant pour le support nontissé MB30

On constate tout d'abord qu'à concentration identique en liant, plus la concentration en principe actif augmente, plus la quantité de quats éliminés est importante, quel que soit le cycle de lavage. Ceci confirme les résultats obtenus précédemment, à savoir qu'une quantité importante d'ammoniums quaternaires non fixés est éliminée dès le premier lavage, et spécifiquement pour les plus fortes teneurs en matière active (2, 5 et 10 %). Après trois lavages, le nontissé MB fonctionnalisé ne relargue pratiquement plus d'ammoniums quaternaires. Deux cycles de lavage semblent suffire pour les formulations à 2 % en AQ1, contre seulement un cycle pour 0,2 et 0,5 % en AQ1.

A concentration identique en ammonium quaternaire AQ1, l'augmentation de la teneur en liant ne semble pas avoir d'incidence significative. En effet, cela se manifeste notamment pour les deuxième et troisième lavages, pour lequel des quantités similaires sont obtenues pour un même taux en substance active et des pourcentages de liant différents (exemple : 32 –

36 – 38 ppm au deuxième lavage avec 5 % en AQ1, et respectivement 7 – 7 - 9 ppm au troisième lavage).

Le Tableau III-3 regroupe les valeurs mesurées expérimentalement et par le calcul du taux d'emport, et des quantités totales d'ammoniums quaternaires emportés, éliminés lors des cycles de lavage, et restant physisorbés après lavage, en fonction des différentes formulations de fonctionnalisation sur support nontissé MB30.

À concentration identique en ammonium quaternaire AQ1, les teneurs croissantes en liant n'ont aucun effet significatif ni sur le taux d'emport et donc la quantité de quats emportés, ni sur la quantité totale de quats éliminés ou bien la quantité de quats restant physisorbés.

Pour une même teneur en liant, la quantité d'ammoniums quaternaires emportés croît avec la concentration en principe actif. Ceci s'explique aisément par l'accroissement de la quantité d'AQ1 pour un taux d'emport donné, renforcé par le fait que le taux d'emport est légèrement plus important lorsque la teneur en matière active augmente (on introduit plus d'agent mouillant). La quantité en ammoniums quaternaires éliminés suit la même évolution (augmentation en fonction de la concentration croissante en AQ1).

	Teneur en AQ1 (%)	Taux d'emport (%)	Quats emportés (mg)	Quats éliminés lors du lavage (mg)	Quats physisorbés restants (mg)	Quats physisorbés (en mg) / g de matière
2% liant	0,2%	87 +/- 10	3 +/- 9	1 +/- 3	2 +/- 12	1 +/- 6
	0,5%	77 +/- 10	8 +/- 9	4 +/- 3	4 +/- 12	2 +/- 6
	2%	56 +/- 10	23 +/- 10	24 +/- 3	-1 +/- 13	0 +/- 7
	5%	90 +/- 10	92 +/- 20	111 +/- 3	-19 +/- 23	-9 +/- 12
	10%	117 +/- 10	245 +/- 34	178 +/- 3	67 +/- 37	32 +/- 19
4% liant	2%	61 +/- 10	25 +/- 10	31 +/- 3	-6 +/- 13	-3 +/- 7
	5%	88 +/- 10	92 +/- 20	94 +/- 3	-2 +/- 23	-1 +/- 12
	10%	118 +/- 10	247 +/- 34	229 +/- 3	18 +/- 37	9 +/- 19
6% liant	2%	56 +/- 10	23 +/- 10	23 +/- 3	0 +/- 13	0 +/- 7
	5%	87 +/- 10	91 +/- 20	104 +/- 3	-13 +/- 23	-6 +/- 12
	10%	118 +/- 10	242 +/- 34	247 +/- 3	-5 +/- 37	-2 +/- 19

Tableau III-3: *Quantité d'ammoniums quaternaires emportés, éliminés lors du lavage et restant physisorbés (en mg) et quantité physisorbés vs quantité de matière, pour différentes formulations en matière active (AQ1) et en liant sur support nontissé MB30*

A l'erreur d'incertitude près, on constate qu'il ne reste que très peu de substances actives physisorbées à la surface ou au sein des supports fonctionnalisés quelles que soient les concentrations en AQ1. Aux plus fortes concentrations les incertitudes augmentent; en effet, l'incertitude sur la quantité de quats emportés est directement proportionnelle à la concentration en quats dans la formulation. Ces incertitudes ne permettent donc pas de conclure sur la présence ou non d'espèces actives à la surface des textiles.

b. Bain de formulation à base de P1 ou Px, sans liant

La détermination de la quantité de polymère P1 éliminée lors de l'étape de lavage est obtenue de manière indirecte par dosage potentiométrique des contre-ions (anions) bromure Br^- (Chapitre II - § II.2.2.a). Aucun relargage n'a été révélé dans les eaux de lavage (au nombre de 4) issues de la fonctionnalisation avec 2,5 % de P1 sur support nontissé MB30.

La détermination de la quantité de polymère Px éliminée lors de l'étape de lavage est quant à elle obtenue directement par dosage pH-métrique (Chapitre II - § II.2.2.b). Les courbes de dosage pH-métrique réalisées sur les eaux de lavage de la structure MB30 fonctionnalisée avec 2,5 % de Px (Figure III-6), ne présentant pas de point d'inflexion, on peut conclure qu'aucun relargage de Px ne s'effectue sur les supports testés.

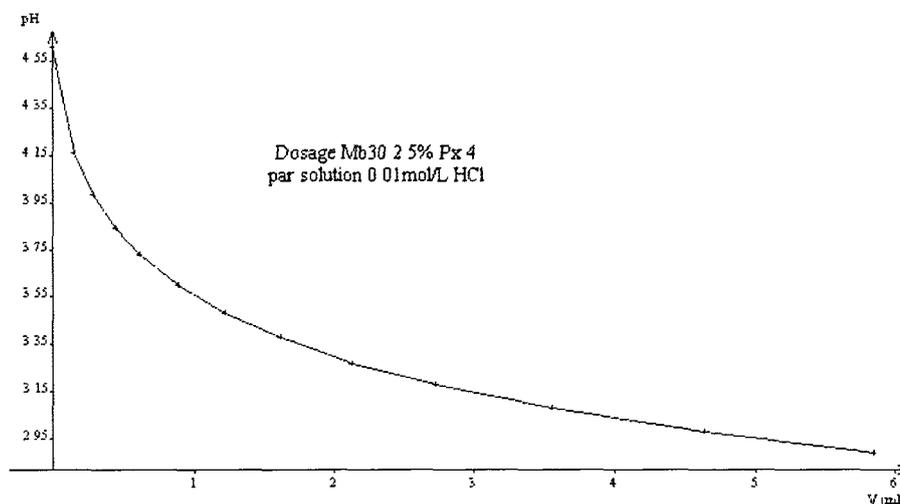


Figure III-6: Courbe de dosage potentiométrique de la quatrième eau de lavage du support nontissé MB30 fonctionnalisé avec 2,5% de Px

II.2.2. Discussion - Bilan

A l'instar des résultats exposés précédemment (partie I), les formulations avec liant présentent au premier lavage un relargage important en ammonium quaternaire, et plus spécifiquement pour les formulations à teneur élevée en principe actif (5 et 10 %). A l'inverse, les formulations à faible teneur en principe actif (0,2 – 0,5 et 2 %) relarguent dans des proportions moindres et ne nécessitent par conséquent qu'un ou deux cycles de lavage. Il n'en résulte pas moins que les quantités de matière active restant physisorbées au final sur les structures fonctionnalisées sont infimes.

Les formulations sans liant montrent une bonne adsorption ou physisorption des polymères fonctionnels vis-à-vis des supports nontissés, puisqu'aucun relargage significatif n'a été observé. En effet, l'adhésion de polymères sur des surfaces solides (Figure III-7) est assurée par l'existence de plusieurs points d'accroche sous forme de larges boucles et de queues pendantes, impliquant l'établissement de liaisons intermoléculaires de type Van der Waals ou liaisons hydrogène [ADA 97].

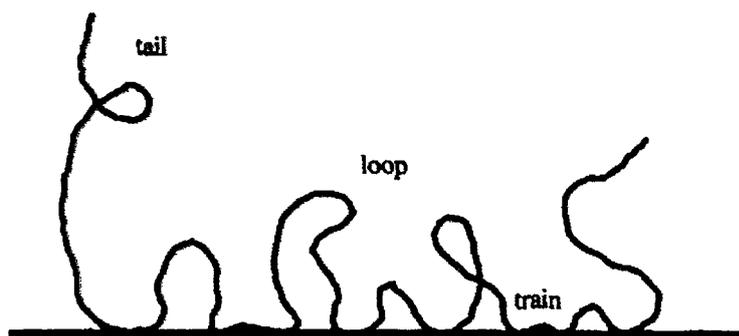


Figure III-7: Schématisation de l'absorption de polymères sur des surfaces (points d'accroche, boucles et queues) [ADA 97]

Ainsi, afin de s'assurer de la présence de la modification de surface, les différents nontissés fonctionnalisés et lavés ont été caractérisés dans un premier temps au niveau physico-chimique, puis dans un second temps au niveau biologique et microbiologique.

II.3. Caractérisations physico-chimiques

Les différentes surfaces nontissées fonctionnalisées et lavées ont été caractérisées par différentes méthodes physico-chimiques telles que : angle de contact (mouillabilité) et potentiel zêta. Nous avons cherché en particulier à confirmer la présence et la rémanence de matières actives à la surface des nontissés fonctionnalisés, après lavage, par mouillage et

potentiel zêta. Cette étude sera complétée dans la partie suivante par des évaluations biologiques et microbiologiques.

II.3.1. Mouillabilité

Les modifications de propriétés des surfaces traitées (et donc de mouillabilité) a été constaté par la détermination de l'angle de contact avec l'eau, qui caractérise le traitement à la surface du nontissé, mesuré par la méthode de la goutte posée (Digidrop, GBX Instruments). Les mesures ont été réalisées sur plusieurs gouttes et peuvent notamment varier en fonction de la rugosité du substrat et de la fonctionnalisation appliquée; en effet, un fort caractère hydrophile de certaines surfaces fonctionnalisées conduit à une rapide adsorption et absorption de l'eau (par capillarité au sein des pores de la structure), et engendre donc des incertitudes importantes au niveau des résultats issus des mesures expérimentales.

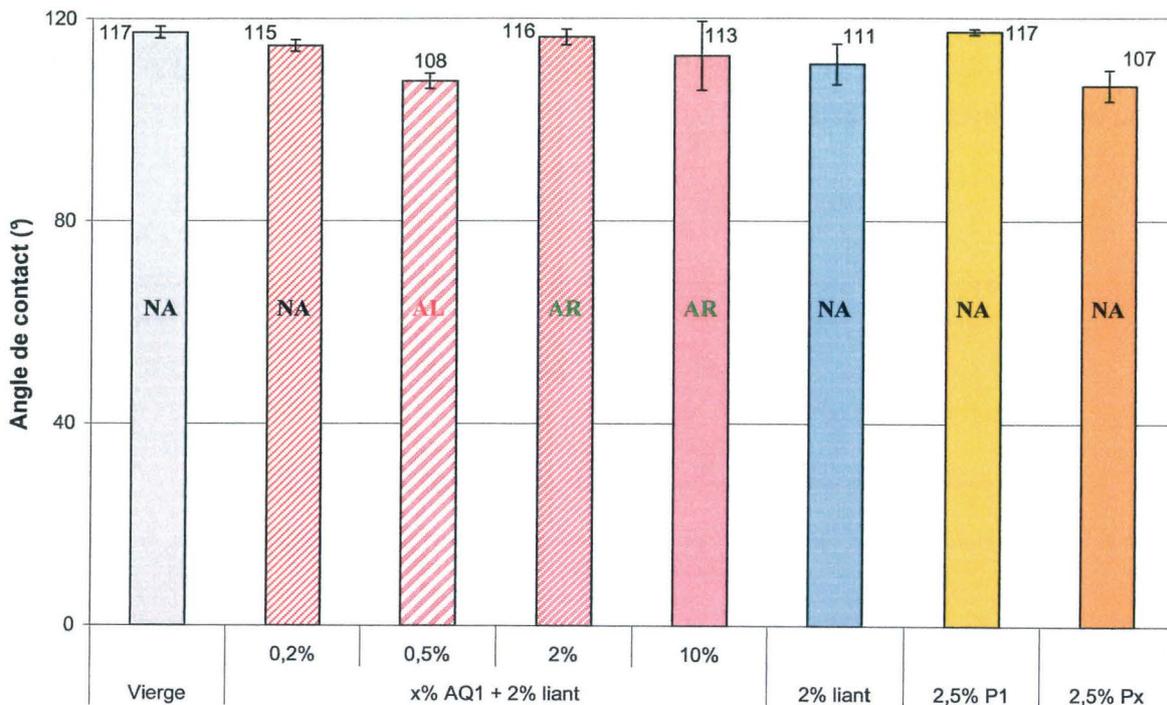


Figure III-8: Evolution de l'angle de contact moyen après fonctionnalisation-lavage sur support nontissé MB30, pour différentes formulations (nature et teneur différentes en principe actif)
 NA : goutte non absorbée ; AL : Absorption lente ; AR : Absorption rapide

La Figure III-8 illustre sous forme d'histogrammes les angles de contact moyens des gouttes d'eau posées sur des supports MB30 fonctionnalisés selon différentes formulations, variant soit par rapport à la nature chimique du principe actif mis en jeu, soit par rapport à la concentration appliquée de ce dernier. La référence est constituée par le support MB30 vierge.

L'angle de contact moyen obtenu juste après dépôt de la goutte n'évolue significativement pas quel que soit le type de fonctionnalisation appliquée par rapport à la structure MB vierge. Cela peut s'expliquer en partie par le fait que les polymères P1 et Px sont eux-mêmes très hydrophobes (de par la longue chaîne carbonée), ou parce que les quantités de principe actif déposé sur les fibres sont trop faibles pour modifier l'angle de contact (modification de surface non significative à l'échelle de l'angle de contact, donc on ne voit que le PP, comme si aucune fonctionnalisation n'avait été réalisée). En effet, les angles de contact mesurés sont proches des angles d'avancée qui reflètent plutôt les zones de basse énergie de surface (celle du PP). Qualitativement, les angles à l'avancée sont déterminés par les parties les moins polaires du substrat alors qu'à l'inverse les angles à la reculée sont influencés par les parties les plus polaires [ADA 97].

Cependant, plus grande est la quantité en ammonium quaternaire AQ1 utilisée, plus le phénomène d'absorption est favorisé et rapide. Ce qui n'est pas le cas avec les polymères fonctionnels, molécules plus grosses et possédant de longues chaînes alkyles hydrophobes. Avec les concentrations élevées en AQ1, il est probable que des espèces actives libres non physisorbées à la surface subsistent en très petite quantité. Celles-ci participeraient à l'étalement de la goutte par diminution de la tension de surface de l'eau, et donc à la diminution de l'angle de contact, et conduiraient donc à une absorption plus rapide.

II.3.2. Potentiel zêta

La mesure du potentiel d'écoulement permet de déterminer la densité de charge électrique d'une surface, plus communément appelée potentiel zêta (ζ), et ainsi de mettre en évidence la présence de l'agent antibactérien, caractérisé par des fonctions ammonium quaternaire ou amine.

a. Potentiel zêta du support traité avec AQ1 et le liant

La Figure III-9 illustre l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH des supports nontissés MB fonctionnalisés à différentes concentrations en principe actif AQ1. La référence est constituée par le support vierge.

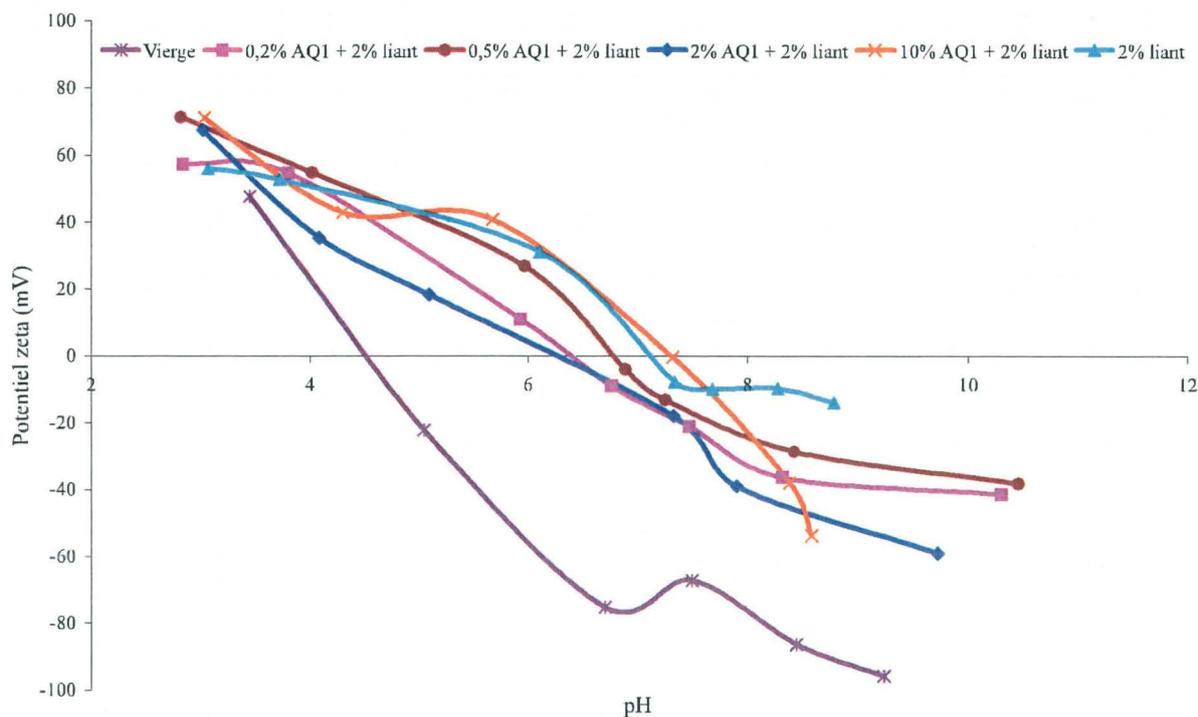


Figure III-9: Evolution du potentiel zêta en fonction du pH de supports nontissés MB30 pour différentes formulations à base d'AQ1

Après application du principe actif de type ammonium quaternaire (R_4N^+) et du liant, les nontissés sont normalement chargés positivement. Comme cela était prévisible, on constate un décalage vers les hautes valeurs de potentiel zêta des courbes en fonction du pH par rapport au nontissé vierge.

Cependant quel que soit le pourcentage de principe actif, toutes les courbes sont très proches les unes des autres. Il semble que l'on atteigne une saturation dès le traitement avec 0,2 % de AQ1 et qu'aucune relation ne peut être établie entre la valeur du potentiel zêta et la quantité de principe actif présente dans la solution d'impregnation avant la fonctionnalisation du nontissé MB30 (Figure III-10). Ceci peut être lié au fait que précédemment nous avons mis en évidence qu'il ne reste que très peu de substances actives physisorbées à la surface des supports fonctionnalisés quelles que soient les concentrations en AQ1. De fait, les différences sont faibles avec la courbe correspondant au traitement avec le liant seul (qui est lui-même cationique).

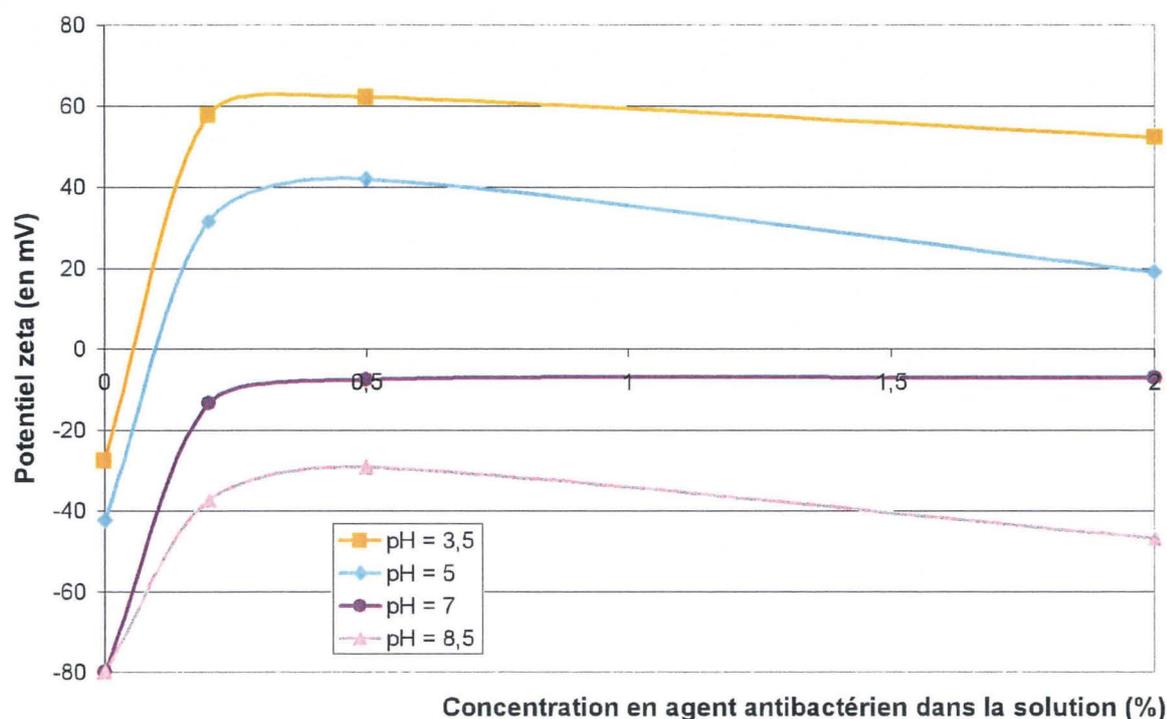


Figure III-10: Evolution du potentiel zêta pour différents pH de supports nontissés MB30 pour différentes formulations à base d'AQ1

Tout se passe comme si la présence d'ammonium quaternaire en plus du liant ne modifiait pas le potentiel zêta de manière significative quel que soit le pH, ni la valeur du point isoélectrique IEP (Tableau III-4).

	Concentration en agent antibactérien en AQ1 (%)	IEP
MB30 Vierge	0	4,6
	0	7,1
MB30 + 2% liant	0,2	6,4
	0,5	6,8
	2	6,3
	10	7,3

Tableau III-4: Evolution du point isoélectrique pI en fonction de la concentration en principe actif dans la solution du bain de formulation appliquée sur support MB30

La technique de potentiel zêta met donc bien en évidence la présence du traitement mais ne permet pas de quantifier la présence d'ammonium quaternaire AQ1. En effet, si AQ1 était présent en grande quantité, l'espèce R_4N^+ étant stable et restant sous cette forme quelque

soit le pH, le potentiel zêta ne varierait sensiblement pas avec le pH et serait toujours positif, comme le montre les résultats récapitulés dans le Tableau III-5 et obtenus après fonctionnalisation avec 2 % en AQ1 sans liant sur support MB30, avec et sans lavage. Le potentiel zêta toujours positif avant lavage sur le MB30 fonctionnalisé sans liant s'explique par le fait que les ammoniums non fixés à la surface du nontissé migrent dans la solution d'électrolyte. Donc, nous pouvons conclure que dans le cas des fonctionnalisations avec liant et avec lavage, si nous n'avons pas de potentiel zêta toujours positif, cela montre que la surface textile n'est pas entièrement recouverte, et donc que les valeurs mesurées de potentiel zêta reflètent une combinaison des zones vierges et fonctionnalisées.

	Concentration en agent antibactérien en AQ1 (%) (formulation sans liant)	$\xi_{pH=5}$ (mV)	$\xi_{pH=8}$ (mV)
Sans lavage	2	68	26
Avec lavage		50	- 48

Tableau III-5: Evolution du potentiel zêta à pH = 5 et à pH = 8 sur support MB30 fonctionnalisé avec 2% en principe actif AQ1 sans liant, avec et sans lavage

En conclusion, ces résultats illustrent le fait qu'un recouvrement total de la surface des supports nontissés fonctionnalisés par physisorption des ammoniums quaternaires du bain de formulation (sans liant) prodigue un potentiel zêta positif quelque soit le pH (pas de point isoélectrique). Nous ne pouvons donc déduire des résultats précédents ni la proportion ni la répartition ammonium quaternaire/liant à la surface des structures nontissées traitées.

b. Potentiel zêta du support traité avec le liant seul

Comme nous ne connaissons pas les caractéristiques techniques du liant, nous avons mesuré le potentiel zêta de la dispersion aqueuse de liant par électrophorèse (Figure III-11). Nous pouvons le comparer à la valeur sur le nontissé enduit de liant seul.

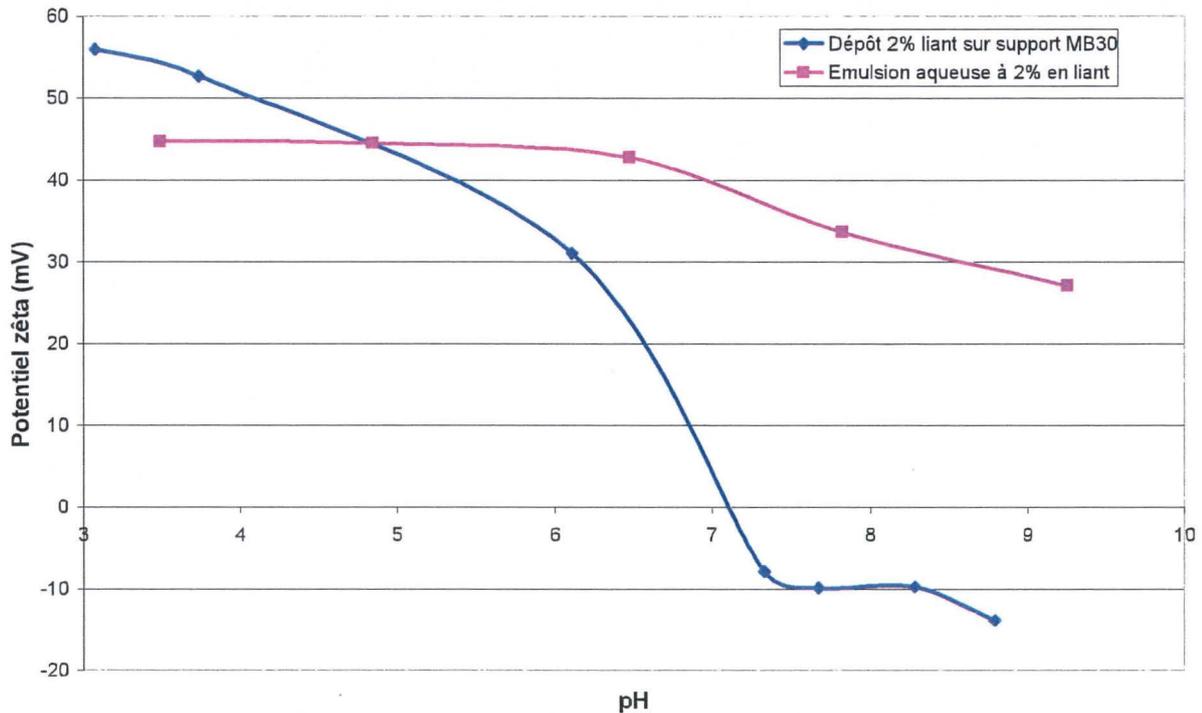


Figure III-11: Comparaison de l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH d'une formulation à base de 2% de liant seul sous forme d'émulsion aqueuse (mesure par électrophorèse) ou déposée sur support nontissé MB30 (mesure par potentiel d'écoulement)

Cette mesure met en évidence le caractère cationique du liant utilisé, jusqu'à un pH de 10. Lorsque le liant est déposé sur le support PP, son potentiel zêta diminue avec le pH. Dans ce cas, on peut supposer que le potentiel zêta est une moyenne entre les surfaces de PP libre et celles recouvertes de liant.

c. Potentiel zêta du support traité avec les polymères fonctionnels

L'étude de la fonctionnalisation du support avec P1 et Px illustre bien ce propos. La Figure III-12 montre l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH des supports nontissés MB fonctionnalisés avec des principes actifs chimiquement différents.

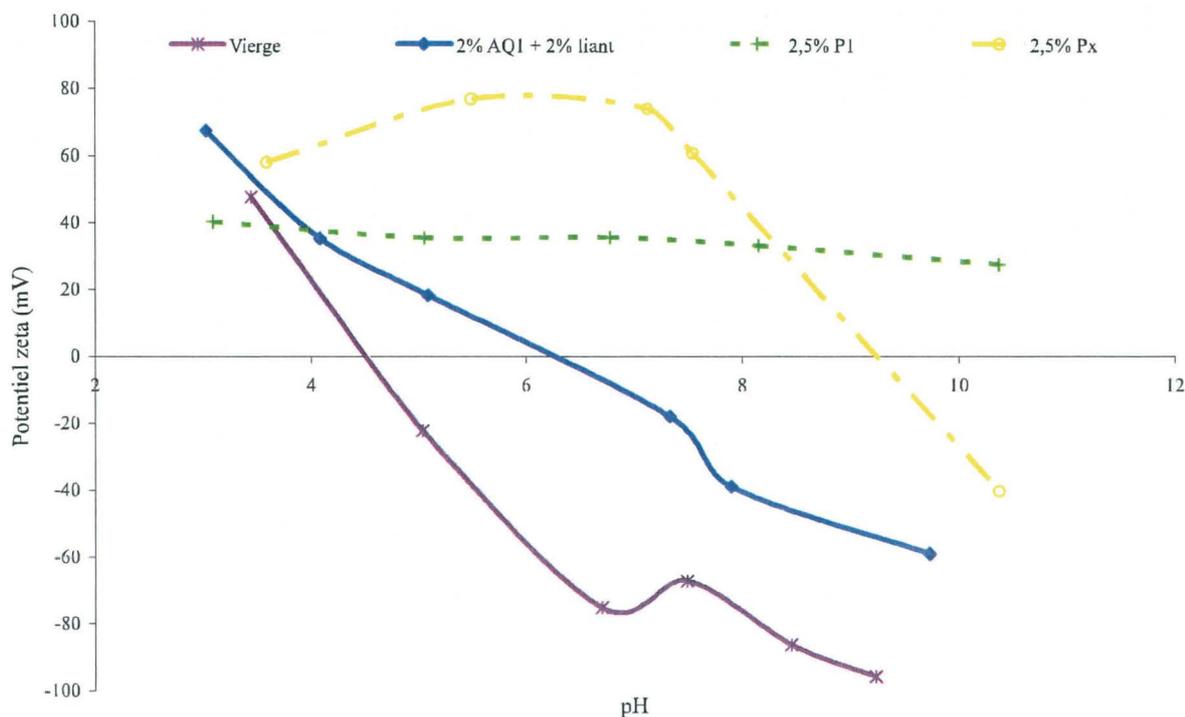


Figure III-12: Comparaison de l'évolution du potentiel zêta de supports nontissés MB30 en fonction de la nature du principe actif utilisé dans le bain de formulation

Les 3 types de fonctionnalisation donnent des résultats très différents :

- Une fonctionnalisation avec le polymère fonctionnel P1 assure un potentiel zêta positif, quel que soit le pH. Cela signifie que des espèces chargées positivement se trouvent à la surface du substrat fonctionnalisé et lavé, provenant du groupement ammonium quaternaire du P1. Ces charges persistant avec l'évolution du pH en milieu basique, on peut supposer que le polymère cationique P1 reste bien physisorbé à la surface du nontissé et qu'il recouvre totalement les fibres, contrairement au liant précédent qui laisserait des parties de polypropylène vierge;
- Dans le cas d'une fonctionnalisation avec le polymère fonctionnel Px, un potentiel zêta positif est observé jusqu'à pH 9,5, par protonation des groupements amines du polymère Px en milieu acide, induisant une charge de surface positive. Au-delà de cette valeur (représentant le point isoélectrique), le potentiel zêta continue de décroître et devient négatif. Les pKa étant de 8,11 et 10,52, on peut s'attendre à un pI de 9,3 selon la formule utilisée pour ce calcul avec les acides aminés ($pI = \text{moyenne des } pKa$). Sur le support MB30, on retrouve donc bien le même point isoélectrique. La charge négative obtenue après le point isoélectrique est sans doute due à l'adsorption préférentielle des anions sur la surface des fibres;

- Avec le liant et les ammoniums quaternaires, on peut penser que le liant ne recouvre pas la totalité des fibres.

En conclusion, ces résultats illustrent le fait que les polymères P1, Px et le liant sont bien adsorbés à la surface des fibres et que la mesure du potentiel zêta permet de le visualiser. Il semblerait que le polymère composant le liant ne recouvre pas complètement la surface des fibres contrairement au P1. Pour le Px, aucune conclusion sur le recouvrement ne peut être abordée. Par contre, la mesure du potentiel zêta ne permet pas de déceler la présence d'ammoniums quaternaires fixés par le liant. Ceci est du, d'une part à la nature cationique du liant qui peut « masquer » la présence des AQ1, et d'autre part à la très faible quantité d'AQ1 déposés.

II.4. Caractérisations biologiques et microbiologiques

Ainsi, les différentes surfaces nontissées fonctionnalisées et lavées, après avoir été caractérisées au niveau physicochimique, vont être évaluées aussi bien au niveau biologique (vitalité cellulaire) que microbiologique (méthode de diffusion sur gélose et activité antibactérienne). Ces tests complémentaires de caractérisation permettront de confirmer de manière directe et indirecte la persistance de la modification de surface après plusieurs cycles de lavages, et également de la quantifier (en fonction de la quantité expérimentale restante en principe actif à la surface des substrats fonctionnalisés).

II.4.1. Evaluations biologiques : Détermination de la cytotoxicité sur supports fonctionnalisés (Vitalité cellulaire)

La Figure III-13 présente les résultats des tests de vitalité cellulaire en fonction du traitement de fonctionnalisation (AQ1, P1 ou Px). Une culture témoin est également réalisée et correspond à une culture sans nontissé (TCPS). Cette référence permet de valider que l'activité métabolique des cellules vivantes est conservée pendant ce test.

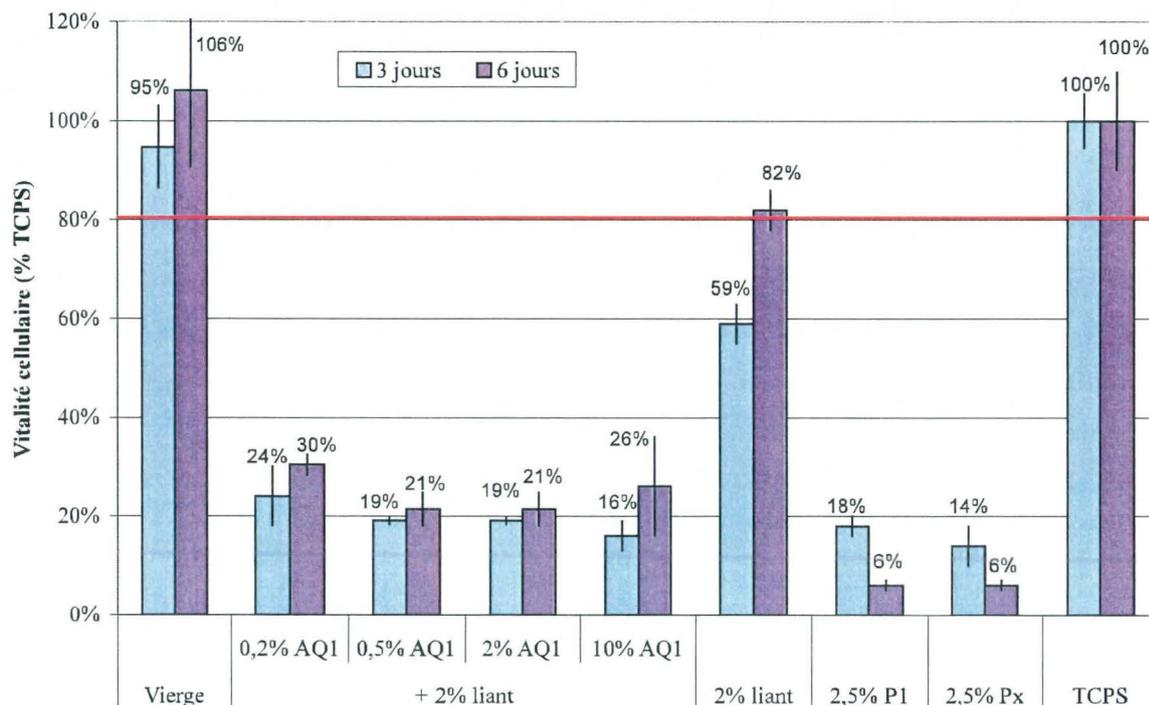


Figure III-13: Vitalité cellulaire (% par rapport à la culture témoin) après incubation (3 et 6 jours) sur supports nontissés MB30 pour différentes formulations (nature et teneur différentes en principe actif)

Dans le cas présent, la culture témoin conservant une vitalité de 100 %, la baisse observée pour les autres essais est exclusivement liée à la cytotoxicité des échantillons. Lorsque les échantillons sont traités, on observe une baisse importante de la vitalité cellulaire. Avec le traitement composé seulement de liant, la vitalité cellulaire est plus élevée par rapport aux échantillons fonctionnalisés avec le liant et le principe actif AQ1 à différents pourcentages. Ces résultats mettent définitivement en évidence la présence d'AQ1 sur le textile même avec des solutions initiales de 0,2 %.

De façon générale, la vitalité cellulaire est toujours inférieure pour les échantillons fonctionnalisés avec les polymères fonctionnels (P1 ou Px) qu'avec les formulations à base d'ammonium quaternaire AQ1. Il en résulte donc une plus grande cytotoxicité vis-à-vis des cellules épithéliales des polymères restés physisorbés sur supports que les molécules AQ1. Or les principes actifs seuls P1 et Px sont moins cytotoxiques que AQ1 (CL50 atteinte dès 3 ppm pour AQ1 vs 25 ppm pour P1 et Px, cf. Chapitre 2 § IV.2.1). Ceci peut être lié soit à l'accessibilité des molécules à la surface du textile, soit plus probablement aux quantités d'agent actif beaucoup plus faibles avec AQ1.

II.4.2. Evaluations microbiologiques : Diffusion sur gélose et Efficacité antibactérienne

a. Détermination du diamètre de la zone d'inhibition (par la méthode de diffusion sur gélose)

Les supports nontissés en PP (Figure III-14) présentent une légère diffusion avec une zone d'inhibition de respectivement 1,5 cm avec 0,2 % AQ1 + 2 % liant et 1,7 cm avec 0,5 % AQ1 + 2 % liant vis-à-vis de *S. aureus*. Nous sommes donc en présence d'une petite quantité d'ammonium quaternaire non physisorbée à la surface des supports nontissés.

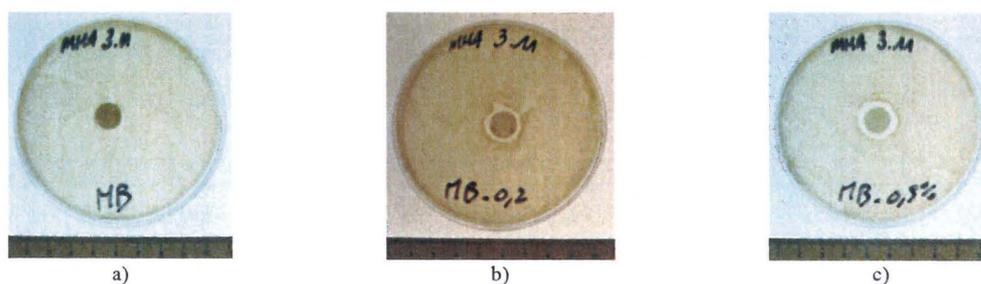


Figure III-14: Cliché du test bactériologique de la zone d'inhibition après lavage sur les supports nontissés en PP fonctionnalisés avec – a) support vierge, b) 0,2% AQ1 + 2% L et c) 0,5% AQ1 + 2% L pour la souche bactérienne *S. aureus*

La différence observée ici (légère diffusion avec les formulations contenant 0,2 et 0,5 % de AQ1) par rapport aux résultats obtenus précédemment à partir de la formulation à base de 10 % de AQ1 (pas de diffusion, cf. § I.3.2.a) peut être expliquée par un changement dans le procédé de stérilisation des échantillons avant le test de diffusion sur gélose (stérilisation sous éthanol absolu pendant 5 min pour la formulation à 10 % en AQ1 – stérilisation sous UV 2 fois 15 min pour les formulations à 0,2 et 0,5 % en AQ1). L'obtention d'un halo d'inhibition pour ces formulations permet de déduire qu'après lavages, il subsiste une petite quantité d'ammonium quaternaire AQ1 non physisorbé.

b. Evaluation des propriétés antibactériennes des surfaces fonctionnalisées

L'efficacité antibactérienne au cours du temps des structures nontissées MB30 fonctionnalisées avec différents % en matière active (AQ1 en l'occurrence) et 2 % de liant après trois lavages a été réalisée sur la souche bactérienne *S. aureus* ATCC 6538 (Gram +) selon la méthode japonaise JIS Z 2801 2000 (Japanese Industrial Standard) et est représentée sous forme d'histogrammes sur la Figure III-15.

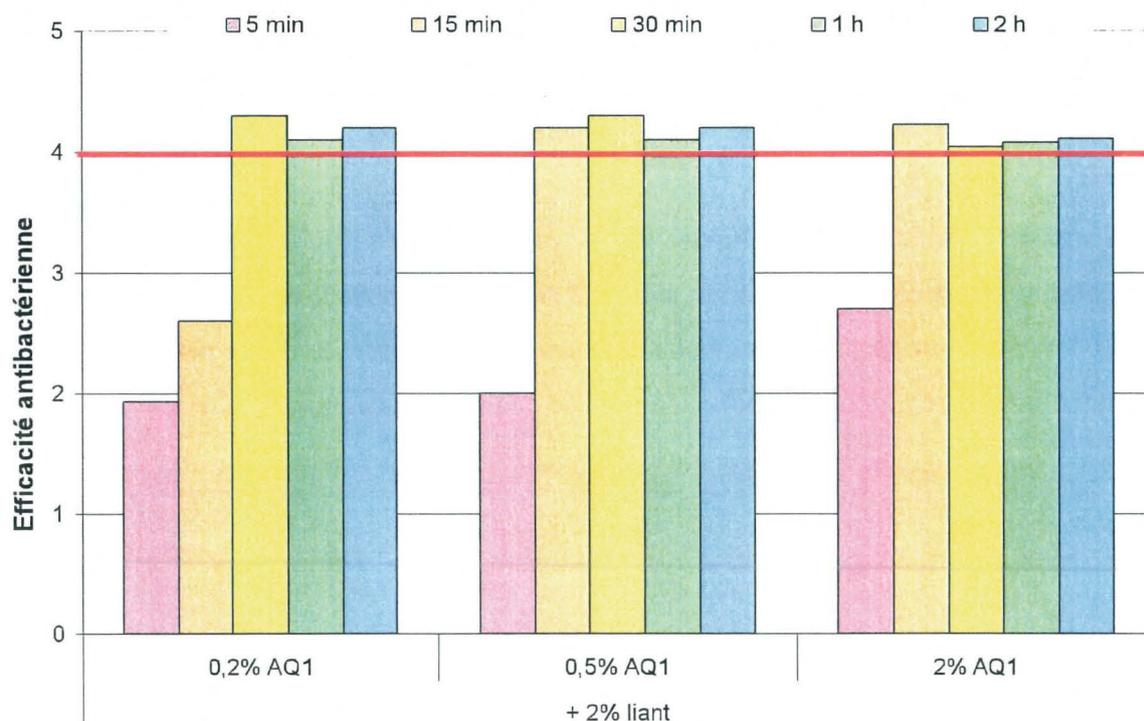


Figure III-15: Activité antibactérienne au cours du temps sur support nontissé MB30 dans le cas d'un bain formulé avec différents % en matière active (AQ1) et 2% de liant, après 3 cycles de lavage

Quelle que soit la formulation appliquée, les structures nontissées fonctionnalisées en matière active et lavées présentent tous une activité antibactérienne globalement satisfaisante. En effet une réduction de 4 log du nombre de microorganismes vivants est obtenue en 30 minutes ou moins. Ceci montre à nouveau que les écarts de concentration en AQ1 à la surface du textile sont faibles, puisque des résultats d'efficacité antibactérienne plus ou moins identiques sont obtenus quelque soit la concentration en principe actif utilisée lors de la fonctionnalisation. L'information la plus importante à retenir est que ces résultats montrent bien que la quantité d'AQ1 nécessaire pour présenter une activité bactérienne ne doit pas être élevée (0,2 % AQ1 présente une réduction de 4 log après 30 min).

La formulation qui semble répondre au compromis meilleure efficacité antibactérienne en utilisant la plus faible quantité de matière active (et donc engendrant un moindre coût, tant au niveau matières premières qu'au niveau procédé de finition, puisque nombre de cycles de lavage nécessaires moindre) est représentée par celle faisant appel à 0,5 % de AQ1 en association avec 2 % de liant. En effet, une réduction antibactérienne significative est obtenue au bout d'1/4 heure (idem avec 2 % en AQ1).

Les résultats d'efficacité antibactérienne vis-à-vis de la souche bactérienne *S. aureus* selon la méthode japonaise JIS Z 2801 sur les supports nontissés fonctionnalisés avec

respectivement 2,5 % de P1 et de Px n'ont montré aucune efficacité antibactérienne au cours du temps (réduction de 0,16 log sur les échantillons traités avec le P1 au bout de 2 h et sur la souche bactérienne *S. aureus*). Lors des tests, les substrats fonctionnalisés n'ont pas été facilement mouillés par le milieu de culture (contenant la souche antibactérienne). En effet, les polymères fonctionnels P1 et Px présentent, dans leur structure chimique, de longues chaînes alkyles hydrophobes (angle de contact de la goutte d'eau de 117° avec le P1 et de 107° avec le Px, sans pénétration de cette dernière avec le temps) et ceci peut sans doute être un début d'explication des mauvais résultats obtenus en efficacité antibactérienne.

II.4.3. Discussion

La modification chimique de surface des structures nontissées fonctionnalisées et lavées a donc été évaluée qualitativement et quantitativement selon différents tests biologiques et microbiologiques :

- Les tests biologiques de vitalité cellulaire ont révélé que les textiles traités présentaient une toxicité vis-à-vis des cellules épithéliales. Les supports fonctionnalisés à partir des formulations de polymères fonctionnels P1 et Px sont plus toxiques que ceux fonctionnalisés au moyen des formulations à base d'ammonium quaternaire AQ1, bien que cette molécule soit plus cytotoxique que les polymères fonctionnels. La toxicité des nontissés traités avec AQ1 reste quasiment identique, quelle que soit la teneur en AQ1 dans le bain de formulation utilisé pour le traitement. Ces résultats sont probablement liés à la faible quantité d'AQ1 physisorbé à la surface par rapport aux polymères fonctionnels P1 et Px;
- Le test de diffusion sur milieu gélosé a révélé qu'il pouvait subsister une infime partie de quats non physisorbés à la surface des supports fonctionnalisés et lavés, induisant ainsi l'apparition d'un léger halo d'inhibition. Ceci n'apparaît pas avec les polymères P1 et Px qui sont mieux fixés sur le textile;

- Le test microbiologique d'évaluation de l'efficacité antibactérienne a confirmé l'existence et la persistance après lavage de substances actives physisorbées à la surface des supports nontissés fonctionnalisés avec AQ1 et lavés. Le caractère antibactérien obtenu est indépendant de la concentration de la solution initiale en AQ1. Les quantités qui subsistent à la surface après lavage sont similaires et permettent d'obtenir une réduction de 4 log de l'activité antibactérienne en moins de 30 minutes;
- Les structures fonctionnalisées avec 0,5 % en AQ1 et 2 % en liant se dégagent des autres de par leurs meilleures propriétés antibactériennes (réduction de 4 log dès 15 min) et leur quantité réduite en matière première active. De plus, ce choix permet de réaliser seulement un lavage pour éliminer l'excès d'ammonium quaternaire, ce qui est un avantage pour la mise en place d'un procédé industrialisable;
- Les nontissés traités avec les polymères P1 et Px ne présentent pas d'activité antibactérienne alors qu'ils sont cytotoxiques. Ce résultat pourrait être expliqué par un mauvais mouillage et une accessibilité réduite des chaînes alkyles vis-à-vis des bactéries lors de ce test;
- Les mesures de potentiel zêta sur les supports traités avec les polymères fonctionnels ont confirmé la présence d'espèces actives restées physisorbées après lavages, ainsi qu'une répartition différente en fonction de la nature chimique de l'espèce utilisée. A l'inverse, les mesures de potentiel zêta sur les supports traités avec les formulations à base d'AQ1 n'ont pas permis de confirmer la présence d'espèces actives restées physisorbées après lavages, puisqu'il n'a pas été possible de différencier de manière claire la contribution du liant de celle du groupement ammonium quaternaire. Ces mesures permettent néanmoins d'obtenir une idée sur la répartition du traitement à la surface.

B. Fonctionnalisation antibactérienne de nontissés en PET

Cette partie est focalisée sur la fonctionnalisation antibactérienne d'un support nontissé en PET réalisés au sein de la plateforme du CENT (Centre Européen de NonTissés), par voie sèche (cardage – hydroliage), sous la référence JE2b (100 % PET) et C4 (PET/PA6 50/50) (cf. Chapitre II - § II.1).

Suite aux précédents résultats de caractérisation physicochimiques, biologiques et microbiologiques obtenus après fonctionnalisation de structures nontissées en PP, l'objectif a été de déterminer l'évolution de ces propriétés sur un substrat de nature chimique et de structure différentes. Nous avons également étudié l'intérêt d'une pré-activation de surface, étape de pré-traitement préparant la surface de la matière suite aux modifications de surface ultérieures, via un traitement par plasma à pression atmosphérique sous air par décharges à barrières diélectriques (DBD), en vue d'optimiser l'adsorption (physique ou chimique) des substances actives que l'on souhaite appliquer aux structures nontissées sélectionnées (selon le cahier des charges imposé) dans le cadre de cette étude.

I. Pré-activation de surface par plasma atmosphérique sous air

Le plasma atmosphérique a été utilisé dans notre cas comme pré-traitement pour préparer la surface des substrats sélectionnés, en l'occurrence le PET dans le cadre de cette étude. En effet, pour des matériaux apolaires et à faible réactivité chimique, comme le PET ou le PP, l'objectif d'un traitement par plasma est de créer de nouveaux groupements fonctionnels (donc réactifs) en surface, et ainsi, d'améliorer la polarité de surface et favoriser les interactions avec les molécules actives qui seront appliquées lors d'étapes ultérieures.

Cette première étape de modification de surface a pu être réalisée au moyen de la « Coating Star », machine pilote développée pour le GEMTEX en collaboration avec la société allemande Ahlbrandt System.

Les structures ayant subies une étape de pré-activation de surface par plasma atmosphérique sous air ont été traitées selon différentes conditions expérimentales : tout d'abord avec une puissance appliquée de 1000 W, sur une seule face, et avec une vitesse de défilement de 2 m/min.

La Figure III-16 présente donc les angles de contact moyen avec l'eau obtenus sur supports vierge et traités par plasma atmosphérique. La détermination de l'angle de contact

moyen sur support vierge a été évaluée par la méthode de la goutte posée grâce au Digidrop (GBX Instruments) sur 10 mesures. L'angle de contact moyen sur supports fonctionnalisés par traitement plasma, a, quant à lui, pu être apprécié par une méthode de tensiométrie au moyen de la balance 3S (GBX Instruments), sur 5 mesures.

Il est important de noter qu'il a été vérifié que ces traitements n'engendraient pas de création de couches de faible cohésion et ce, quelle que soit la puissance de traitement. Il n'y a donc pas de dégradation de la couche superficielle du substrat.

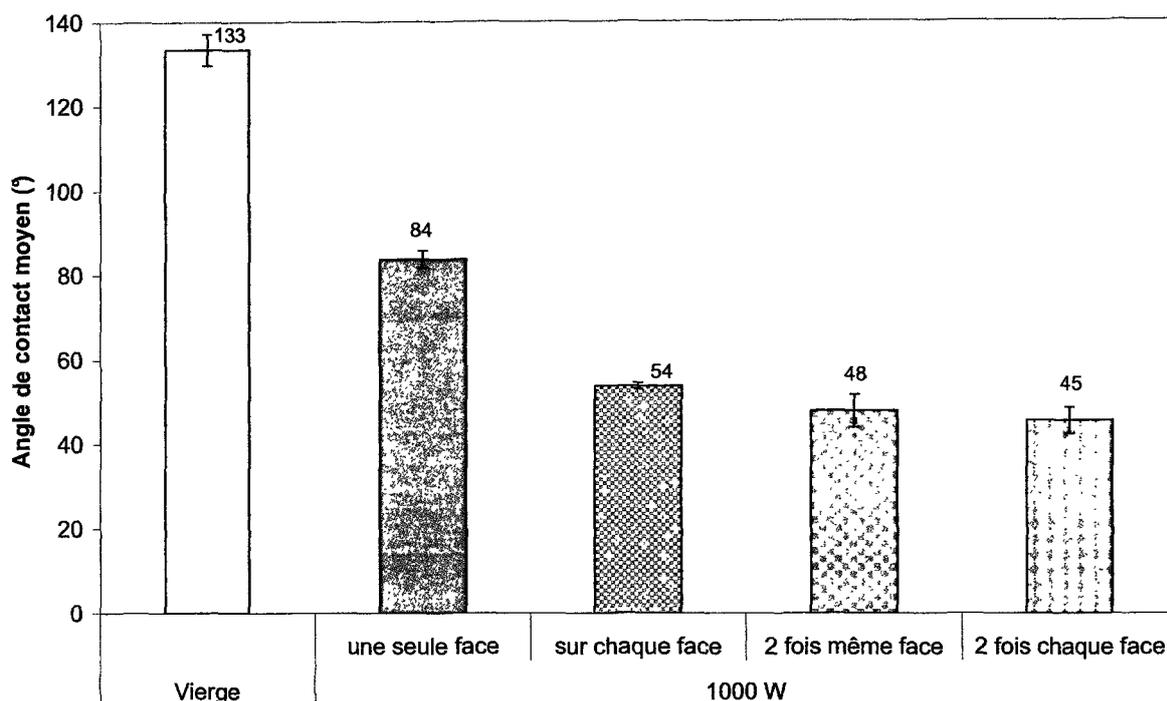


Figure III-16: Evolution de l'angle de contact moyen avec l'eau du support PET JE2b vierge et traité par plasma atmosphérique pour une puissance de 1000 W et une vitesse de défilement de 2 m/min, selon différentes configurations de traitement

Quelle que soit la puissance appliquée, les structures nontissées traitées par plasma atmosphérique voient leur angle de contact moyen avec l'eau diminuer. Plus la puissance appliquée est grande, plus la décroissance de l'angle de contact avec l'eau est importante. On améliore donc la mouillabilité du support (meilleur étalement de la goutte d'eau sur le support), puisque l'on passe de 133° (valeur mesurée élevée induite pour une grande partie par l'importante rugosité de surface) sur support vierge à 84° après traitement plasma à 1000 W. Un traitement avec deux passages sur une seule face permet ainsi d'abaisser l'angle de contact de 84° (pour un seul passage sur une face) à 48°.

Ce changement de comportement vis-à-vis des liquides, et en l'occurrence ici vis-à-vis du liquide de référence eau, met bien en évidence les modifications de surface engendrées par les traitements plasma sur le substrat en PET.

En effet, les modifications de surface par plasma ne concernent que l'extrême surface des matériaux traités, c'est à-dire que les modifications ont lieu sur une profondeur très faible de l'ordre d'une centaine de nanomètres au maximum [MAT 09]. Dans l'optique de quantifier ces modifications de surface engendrées au niveau moléculaire, les supports traités après deux passages sur une même face furent donc analysés par Spectrométrie de Photoélectrons X (X.P.S). Les résultats de cette technique d'analyse spectroscopique sont regroupés sur le Tableau III-6 et la Figure III-17.

	C1s (%)	O1s (%)	N1s (%)
Vierge	75,6	24,4	-
1000W – 2 m/min 2 fois même face	66,8	30,7	2,5

Tableau III-6: Pourcentages obtenus lors des analyses X.P.S. du support nontissé JE2b vierge et traité plasma sous air à une puissance de 1000W et pour une vitesse de 2 m/min (2 passages sur une même face)

Le Tableau III-6 montre que le support nontissé de PET vierge contient essentiellement des atomes de carbone (75,6 %) et une plus faible quantité d'oxygène (24,4 %). Ces valeurs de quantification sont obtenues en comparant les aires des différents pics correspondant aux différents atomes.

Après traitement plasma sous air à 1000 W - 2 m/min (60 kJ/m²), on observe un accroissement du nombre de groupements oxydés à la surface du nontissé en PET. En effet, le taux d'oxygène à la surface du nontissé passe de 24,4 à 30,7 %. Il en résulte donc une diminution de l'angle de contact avec l'eau du nontissé induite par la création de groupements oxydés.

Par décomposition spectrale du pic XPS du carbone C1s avec plusieurs gaussiennes centrées sur les valeurs d'énergie de liaison, une quantification des différents types de carbones présents en surface peut être déterminée (Figure III-17). Toutes les gaussiennes tracées ont une largeur à mi-hauteur identique. C'est le rapport des aires de chacune de ces gaussiennes qui permet la quantification des espèces.

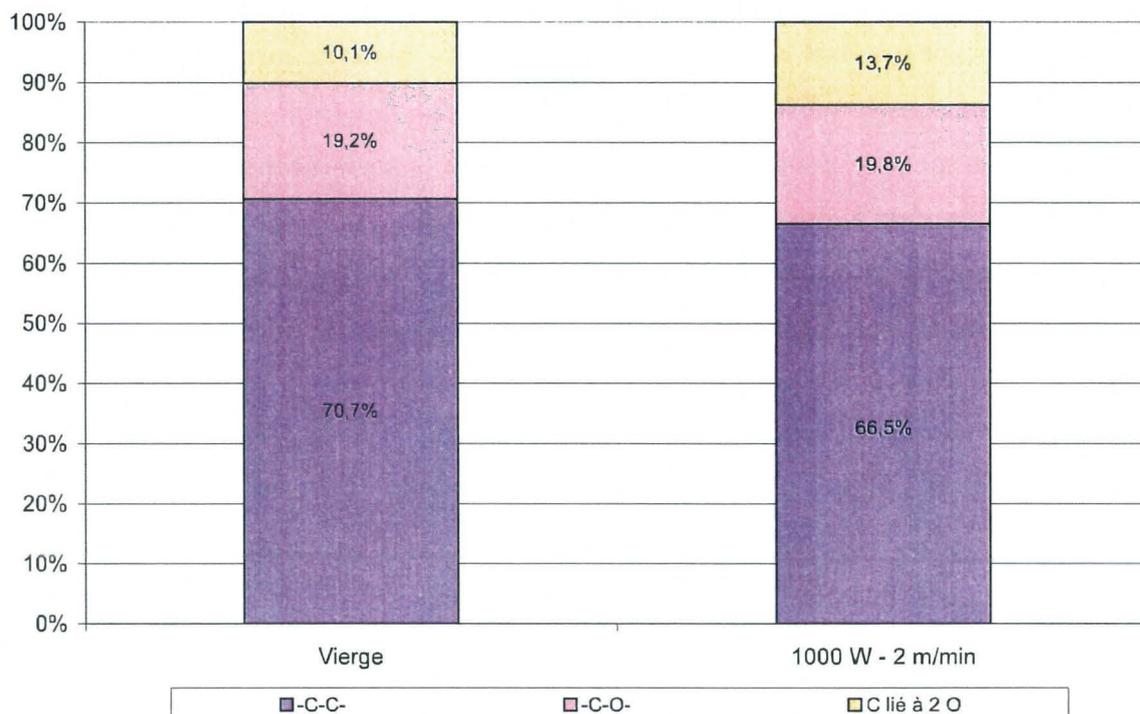


Figure III-17: Pourcentage de chaque type de carbone obtenu par décomposition spectrale des pics du carbone obtenue par XPS pour des traitements plasma à 2 m/min et diverses puissances de traitement

Dans notre cas, c'est-à-dire pour une puissance de traitement de 1000 W, on note essentiellement une formation de groupements oxydés polaires de type carboxyles $-(C=O)-$ (à 288,9 eV). L'important taux initial d'atomes de carbones liés par deux oxygènes (groupements acides carboxyliques) sur le substrat vierge est synonyme d'un grand nombre de bouts de chaînes (et donc d'une petite masse moléculaire).

Ainsi, pour la suite de cette étude, les structures ayant subies une étape de pré-activation de surface par plasma atmosphérique sous air seront uniquement traitées sur une face, mais avec deux passages, selon les conditions opératoires suivantes (et pour des raisons de commodité) : une puissance appliquée de 1000 W, et une vitesse de défilement de 2 m/min.

II. Application par foulardage

L'application du bain de formulation sur les substrats nontissés vierges en PET à fonctionnaliser fût réalisée au moyen d'un foulard, exactement dans les mêmes conditions et avec les mêmes formulations que pour le PP.

II.1. Formulation du bain

Plusieurs bains de formulation ont été étudiés sur supports JE2b et C4 :

- ❖ Avec 2 % ou 10 % d'ammonium quaternaire commercial AQ1 comme principe actif et 2 % de liant L (en milieu aqueux);
- ❖ Avec le polymère de type ammonium quaternaire P1, en solution à 2,5 % dans l'éthanol;
- ❖ Avec le polymère de type diamine noté Px, également en solution à 2,5 % dans l'éthanol.

II.2. Analyse des eaux de lavage – Quantité de quats restant physisorbés

Afin d'éliminer l'excès de matière active non fixée sur la structure textile, nous avons déterminé le nombre de lavage nécessaire, après fonctionnalisation, pour qu'il n'y ait plus de relargage.

II.2.1. Bain de formulation à base d'AQ1 avec liant

Comme précisé précédemment, la détermination de la quantité d'ammonium quaternaire AQ1 éliminée lors de l'étape de lavage est obtenue par chromatographie en phase gazeuse, munie d'un détecteur à ionisation de flamme, avec un seuil de détection de 1 ppm en matière active.

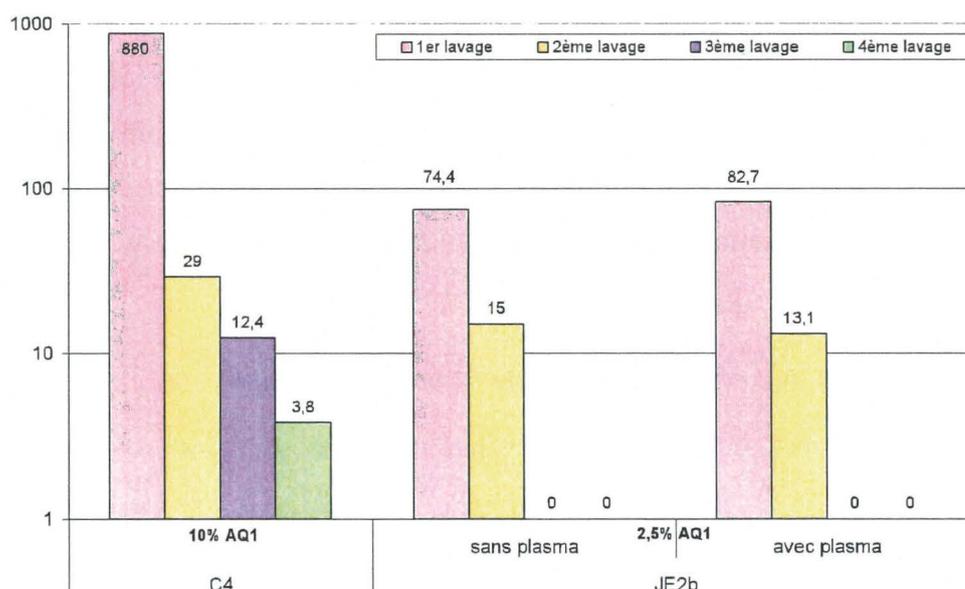


Figure III-18: Quantités résiduelles d'ammoniums quaternaires (ppm) dans les eaux de lavage sur supports nontissés C4 et JE2b fonctionnalisés respectivement avec 10% (C4) et 2% en AQ1 (JE2b) + 2% de liant, avec et sans plasma

La Figure III-18 illustre sous forme d'histogrammes les résultats des analyses effectuées sur les eaux de lavage de la structure C4 fonctionnalisée avec 10 % en AQ1 et 2 % de liant, et de la structure JE2b fonctionnalisée avec 2 % en AQ1 et 2 % de liant, avec et sans pré-activation de surface par plasma atmosphérique.

La quantité totale de quats éliminés est légèrement plus importante avec traitement plasma que sans. Le point essentiel qui ressort de ces résultats est qu'uniquement deux cycles de lavages semblent être suffisants pour s'affranchir du surplus de matière active non physisorbée à la surface du substrat nontissé en PET.

	Teneur en AQ1 (%)	Taux d'emport (%)	Quats emportés (mg)	Quats éliminés lors du lavage (mg)	Quats physisorbés restants (mg)	Quats physisorbés (en mg) / g de matière
JE2b	2%	49 +/- 10	165 +/- 38	150 +/- 4	14 +/- 42	1 +/- 3
	2% plasma	52 +/- 10	185 +/- 40	171 +/- 4	15 +/- 44	1 +/- 2
C4	10%	78 +/- 10	217 +/- 30	223 +/- 4	-6 +/- 34	-2 +/- 12

Tableau III-7: *Quantité d'ammoniums quaternaires emportés, éliminés lors du lavage et restant physisorbés (en mg) et quantité physisorbés vs quantité de matière, sur supports nontissés C4 et JE2b fonctionnalisés respectivement avec 10% (C4) et 2% en AQ1 (JE2b) + 2% de liant, avec et sans plasma*

Le Tableau III-7 montre les résultats obtenus sur les différents supports. Comme avec les supports en PP, les quantités d'AQ1 déposées sont très faibles quelle que soit la structure nontissée.

De prime abord, une pré-activation de surface par plasma atmosphérique ne semble pas apporter d'amélioration quant à la qualité de l'adsorption (ici physisorption) des matières actives sur les supports nontissés fonctionnalisés, puisqu'au final (aux erreurs d'incertitude près), les quantités de quats restant physisorbés à la surface sont quasi identiques.

II.2.1. Bain de formulation à base de P1 ou Px, sans liant

Les dosages, respectivement potentiométrique et pH-métrique des eaux de lavage (au nombre de 4) issues de la fonctionnalisation avec 2,5 % de P1 et 2,5 % de Px sur support nontissé JE2b, ont révélé qu'aucun relargage de substances actives non physisorbées ne se produisait.

II.3. Caractérisations physico-chimiques

Comme précédemment, les modifications de surface des différentes surfaces nontissées fonctionnalisées et lavées ont été caractérisées par leur angle de contact (mouillabilité) et leur potentiel zêta.

II.3.1. Mouillabilité

Les modifications de propriétés des surfaces traitées (et donc de mouillabilité) ont été constatées par la détermination de l'angle de contact avec l'eau (Figure III-19), qui caractérise le traitement à la surface du nontissé, mesuré par la méthode de la goutte posée (Digidrop, GBX Instruments).

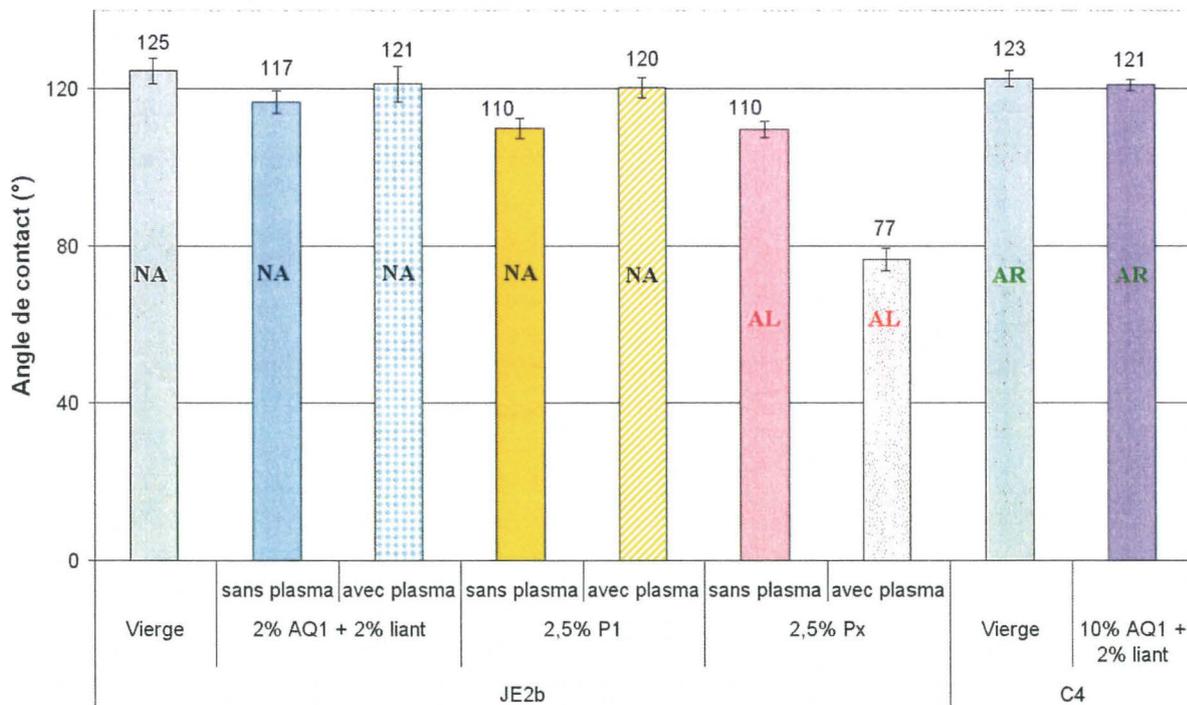


Figure III-19: Evolution de l'angle de contact moyen après fonctionnalisation-lavage sur supports nontissés C4 et JE2b, pour différentes formulations (nature et teneur différentes en principe actif, avec ou sans plasma)
 NA : goutte non absorbée ; AL : Absorption lente ; AR : Absorption rapide

Quels que soient les supports et les traitements, l'angle de contact moyen n'évolue significativement pas en fonction de la fonctionnalisation appliquée.

Au contraire, on note une nette différence sur les supports JE2b traités avec le Px, avec un angle de contact moyen de 77° avec plasma contre 110° sans plasma.

II.3.2. Potentiel zêta

Les Figures III-20 et III-21 illustrent l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH de la solution d'électrolytes KCl (10^{-3} mol/L) au travers des supports nontissés JE2b et C4 fonctionnalisés selon différentes formulations, variant soit par rapport à la nature chimique du principe actif mis en jeu, soit par rapport à la concentration appliquée de ce dernier, soit encore par la présence ou l'absence de l'étape de pré-activation de surface par plasma atmosphérique sous air. La référence est constituée par le support vierge.

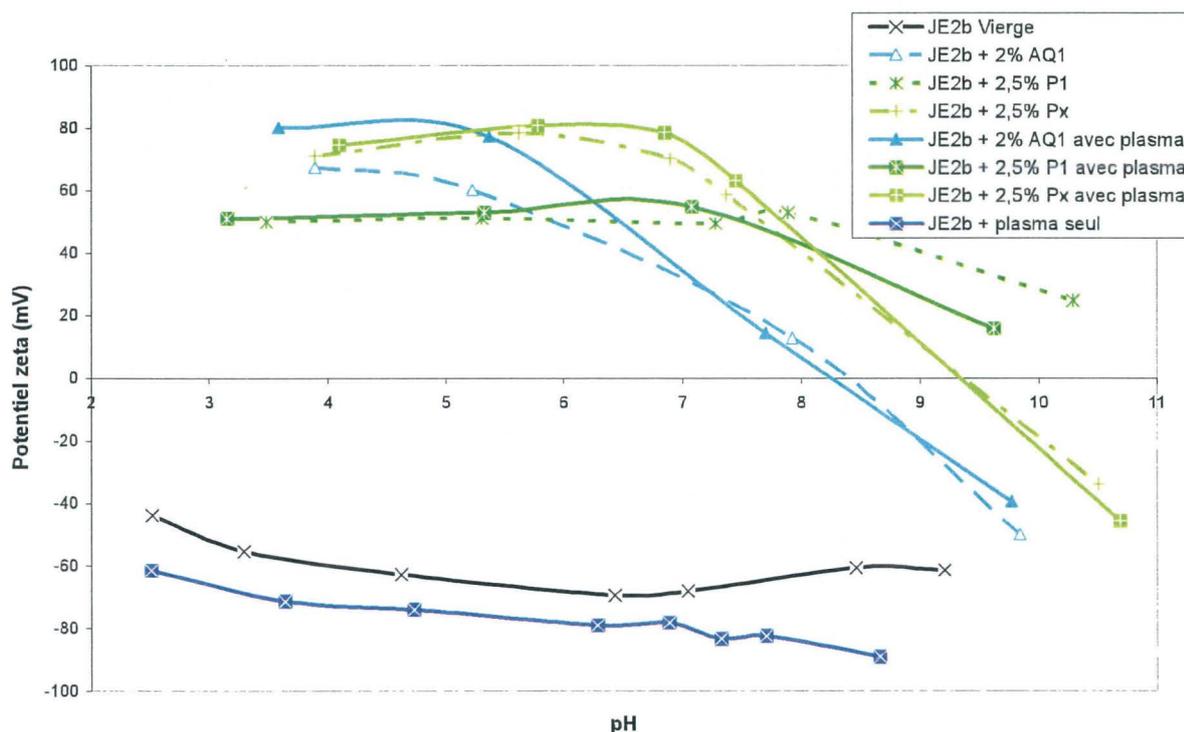


Figure III-20: Evolution du potentiel zêta en fonction du pH du support nontissé JE2b pour différentes formulations (nature et teneur différentes en principe actif, avec ou sans plasma)

Les courbes de la Figure III-20 montrent un comportement attendu pour la surface des nontissés JE2b vierge et traitée par plasma. On remarque que la courbe du potentiel zêta de la structure uniquement traitée par plasma (ie non fonctionnalisée) se situe en-dessous de celle de la structure vierge. En effet, comme cela a été révélé par analyses XPS, après activation par plasma atmosphérique, les nontissés présentent, entre autres à leur surface, des groupements carboxyliques $-COOH$ en nombre plus important que pour la structure vierge.

Une nette différence apparaît entre le support de référence PET JE2b (potentiel zêta négatif) et ce même support fonctionnalisé avec AQ1 et le liant (potentiel zêta positif pour un pH inférieur à 8,3) ou avec le P1 (potentiel zêta toujours positif) et enfin avec le Px (potentiel zêta positif pour un pH inférieur à 9,4). Une pré-fonctionnalisation par un traitement plasma

atmosphérique n'apporte pas de modification significative sur l'évolution du potentiel zêta comparé à celui des supports sans pré-fonctionnalisation.

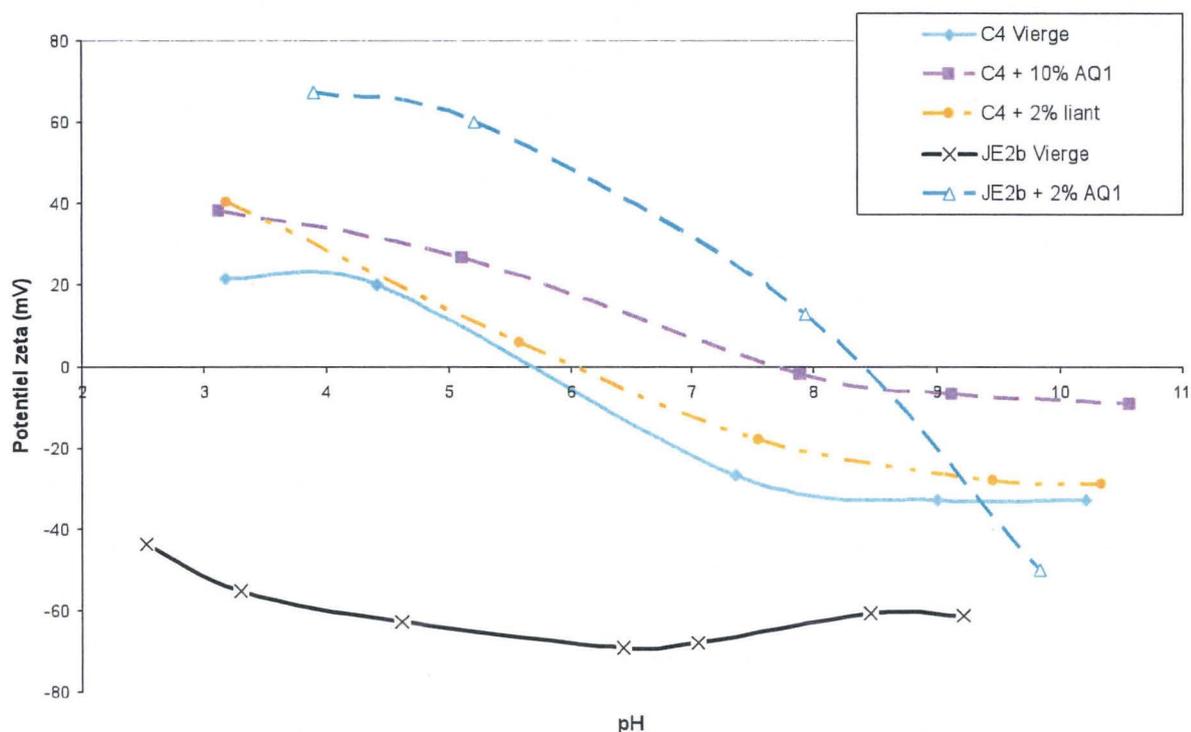


Figure III-21: Evolution du potentiel zêta en fonction du pH des supports nontissés JE2b et C4 vierges, fonctionnalisés avec 2% ou 10% en AQ1 + 2% de liant, et avec le liant seul

La Figure III-21 présente l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH des supports nontissés JE2b et C4 vierges, fonctionnalisés avec 2 % de liant et 2 ou 10 % d'AQ1 ou avec 2 % de liant uniquement. Excepté pour le JE2b vierge, une même tendance se dégage pour toutes ces courbes. En effet, le potentiel zêta positif en pH acide devient négatif à partir d'un certain pH (point isoélectrique) qui est différent en fonction de la nature de la fonctionnalisation. On observe peu de différence entre le C4 vierge et ce même support avec le liant. De la même façon que précédemment, on peut en conclure que le potentiel zêta est le reflet d'une surface qui présente à la fois des zones de liant et de C4 (puisque le potentiel zêta de la dispersion aqueuse du liant est toujours positif quel que soit le pH, or ici il devient négatif à partir d'un certain pH). Par contre, le support C4 fonctionnalisé avec la formulation à 10 % en AQ1 et 2 % en liant présente un comportement légèrement différent; sa courbe est décalée vers le haut et il y a apparition d'un palier aux alentours de -10 mV pour des valeurs de $\text{pH} > 7,6$. A priori, toute la surface n'est pas totalement recouverte par le liant et l'AQ1 (sinon le potentiel zêta serait positif). Contrairement aux résultats obtenus sur le support MB30 avec cette même formulation, le palier à pH basiques est obtenu pour une valeur seuil

de potentiel zêta plus petite (-10 mV pour le C4 vs $\xi_{\text{pH} = 8} = -55$ mV pour le MB30). Il apparaît donc évident que la répartition de la formulation s'effectue différemment pour ces deux supports, et que cette dernière semble meilleure sur le support C4 que sur le support MB30. Ces résultats mettent également en évidence la présence du traitement de fonctionnalisation des supports avec les groupements ammoniums. Cette dernière peut être justifiée par l'augmentation des valeurs du potentiel zêta, quel que soit le support et la formulation à base d'ammonium quaternaire AQ1.

Qualitativement, les résultats sont très similaires avec ceux obtenus sur PP :

- Avec AQ1 et le liant, le potentiel zêta augmente significativement après fonctionnalisation. La quantité d'AQ1 déposée sur les fibres de PET semblerait cependant être plus importante que sur PP;
- Avec P1 et Px, il y a une modification très importante du potentiel zêta de la surface des fibres de PET, ce qui traduit une bonne fonctionnalisation.

Ces modifications en fonction du traitement se retrouvent également dans la mesure du point isoélectrique (Tableau III-8).

	Concentration en agent antibactérien (%)	$\xi_{\text{pH} = 5}$ (mV)	$\xi_{\text{pH} = 8}$ (mV)	pI
C4	0	12	- 32	5,8
	10 % AQ1 + 2 % liant	28	- 3	7,6
	2 % liant			6,0
JE2b	0	- 64	- 63	ξ toujours < 0
	0 (avec plasma)	- 75	- 84	ξ toujours < 0
	2 % AQ1 + 2 % liant	61	13	8,3
	2,5 % P1	51	53	ξ toujours > 0
	2,5 % Px	76	40	ξ toujours > 0

Tableau III-8: Evolution du potentiel zêta à pH = 5 et à pH = 8 ainsi que du point isoélectrique pI en fonction de la concentration en principe actif dans la solution du bain de formulation appliquée sur supports JE2b et C4

Avec le support JE2b, le point isoélectrique se situe à un pH 8,3 en présence de 2 % en AQ1, et à un pH plus basique de 9,3 avec le polymère Px. De même avec C4, la fonctionnalisation avec 10 % de AQ1 décale le pI de 5,6 à 7,6.

En conclusion, ces résultats illustrent le fait qu'il y a bien un traitement à la surface des supports nontissés fonctionnalisés mais ne permettent pas de le quantifier. Cependant,

après fonctionnalisation avec AQ1 en présence de liant, les écarts obtenus sur les supports PET sont significativement plus importants, ce qui semblerait montrer une organisation de surface spécifique à chaque support.

Ces résultats seront par la suite confirmés au moyen de tests biologique et microbiologique.

II.4. Caractérisations biologiques et microbiologiques

II.4.1. Evaluation biologique : Détermination de la cytotoxicité sur supports fonctionnalisés (Vitalité cellulaire)

La Figure III-22 présente les résultats des tests de vitalité cellulaire en fonction du traitement de fonctionnalisation (AQ1, P1 ou Px) sur support JE2b. Une culture témoin est également réalisée et correspond à une culture sans nontissé (TCPS). Cette référence permet de valider que l'activité métabolique des cellules vivantes est conservée pendant ce test.

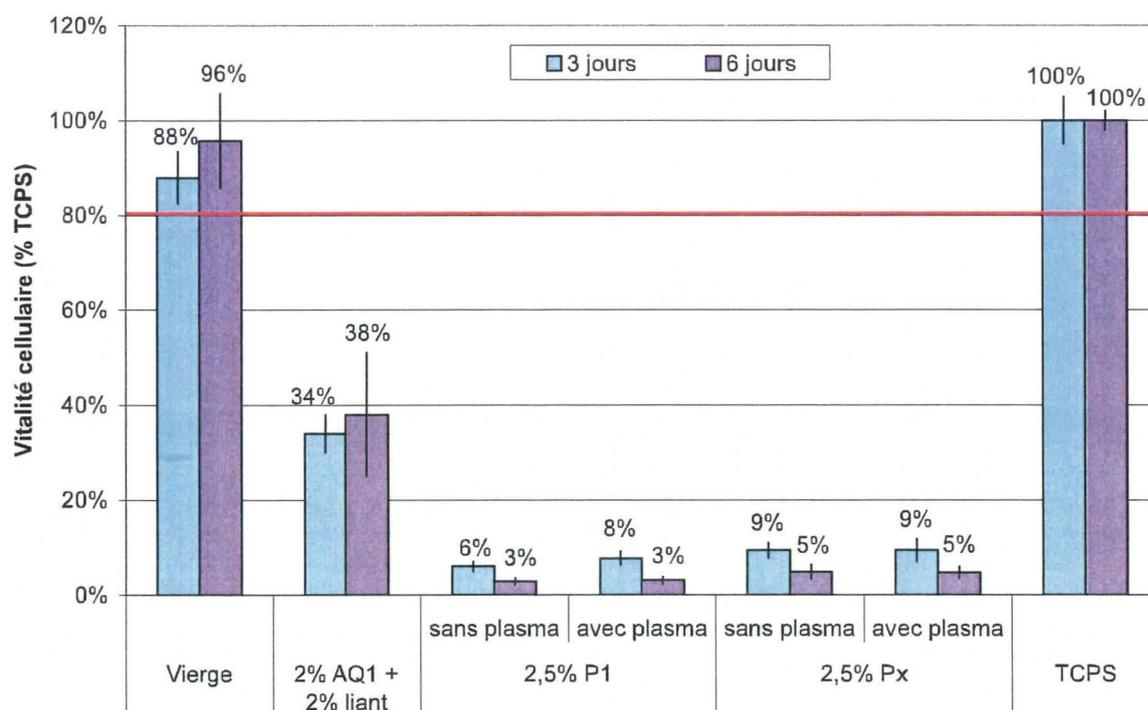


Figure III-22: Vitalité cellulaire (% par rapport à la culture témoin) après incubation (3 et 6 jours) sur supports nontissés JE2b pour différentes formulations (nature et teneur différentes en principe actif)

De façon générale, comme avec le support PP, la vitalité cellulaire est toujours inférieure pour les échantillons fonctionnalisés avec les polymères fonctionnels (P1 ou Px), avec et sans plasma, qu'avec les formulations à base d'ammonium quaternaire AQ1. Il en

résulte donc une plus grande cytotoxicité vis-à-vis des cellules épithéliales des polymères restés physisorbés sur supports que les molécules AQ1, bien que nous rappelons que les polymères fonctionnels seuls soient moins cytotoxiques que AQ1. La quantité d'AQ1 à la surface du nontissé est tellement petite qu'il est difficile de pouvoir comparer les résultats de vitalité cellulaire de supports n'ayant pas été fonctionnalisés avec la même quantité en principe actif, comme c'est le cas entre l'AQ1 et les polymères fonctionnels P1 et Px. On constate également que le pré-traitement plasma n'a pas d'influence sur la vitalité cellulaire des nontissés traités.

II.4.2. Evaluations microbiologiques : Diffusion sur gélose et Efficacité antibactérienne

a. Détermination du diamètre de la zone d'inhibition (par la méthode de diffusion sur gélose)

Les supports nontissés fonctionnalisés en PET (Figure III-23) ne montrent aucune zone de diffusion vis-à-vis de *S. aureus*, que ce soit avec le P1 ou le Px (avec ou sans plasma) : cela est révélateur d'une bonne adsorption de ces polymères fonctionnels sur les supports.

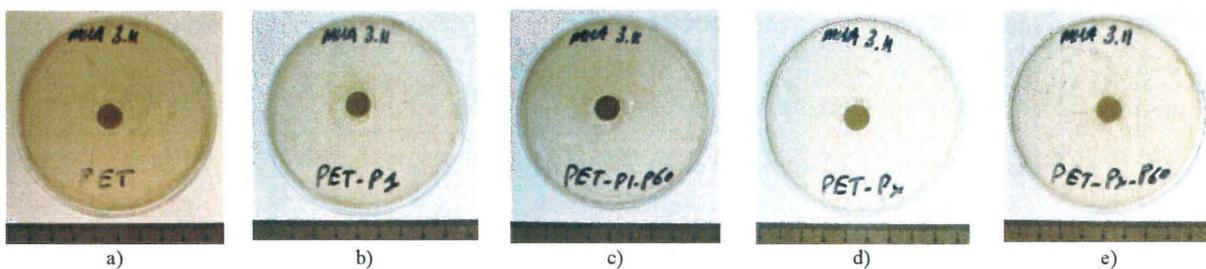


Figure III-23: Cliché du test bactériologique de la zone d'inhibition après lavage sur les supports nontissés JE2b fonctionnalisés avec – a) support vierge, b) 2,5% P1, c) Plasma + 2,5% P1, d) 2,5% Px et e) Plasma + 2,5% Px pour la souche bactérienne *S. aureus*

b. Evaluation des propriétés antibactériennes des surfaces fonctionnalisées

L'efficacité antibactérienne au cours du temps des structures nontissées C4 fonctionnalisées avec 10 % en matière active (AQ1 en l'occurrence) et 2 % de liant après trois lavages a été réalisée sur la souche bactérienne *S. aureus* ATCC 6538 (Gram +) selon la méthode japonaise JIS Z 2801 2000 (Japanese Industrial Standard) et est représentée sous forme d'histogrammes sur la Figure III-24.

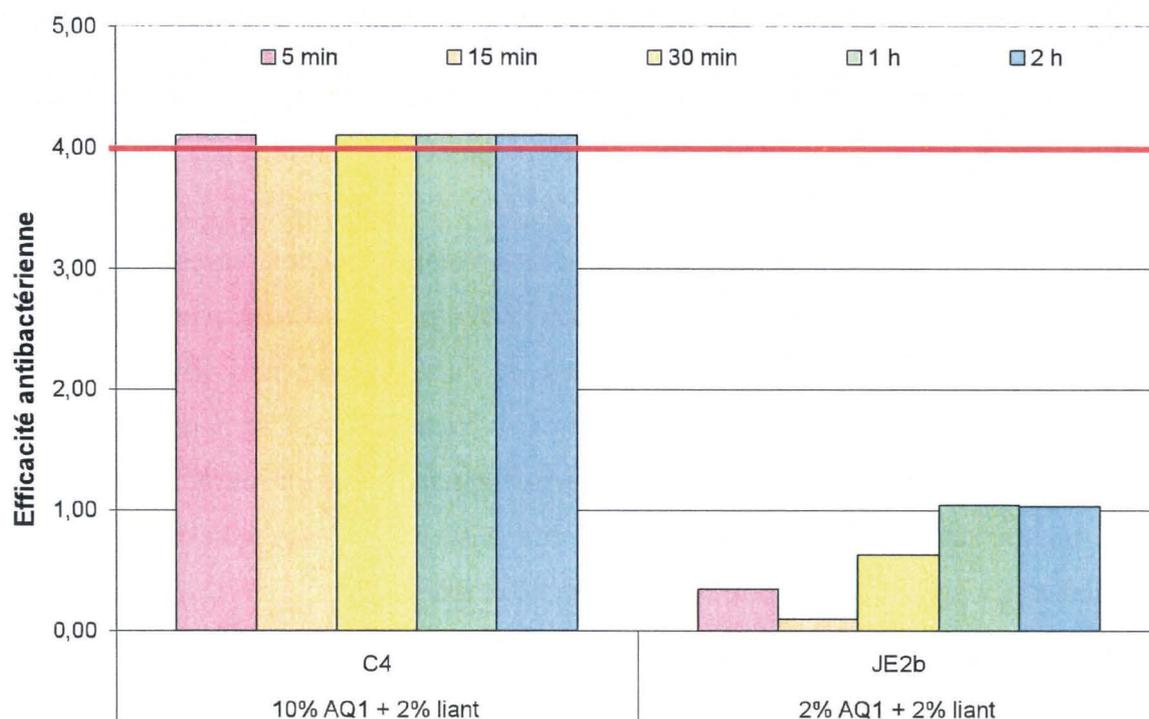


Figure III-24: Activité antibactérienne au cours du temps en fonction sur supports nontissés C3 et C4 fonctionnalisés avec 10% en AQ1 et 2% de liant, après 3 cycles de lavage

Une réduction antibactérienne significative et très satisfaisante de 4 log est obtenue au bout de 5 minutes sur la structure nontissée C4 fonctionnalisée avec 10 % en AQ1. Ces résultats, corroborés par ceux obtenus avec le potentiel zêta (cf. § II.3.2), pourraient s'expliquer par une meilleure répartition de la formulation AQ1 + liant sur le support C4 que sur le support JE2b. Ceci peut être dû par une surface spécifique plus importante pour le C4 (~ 63 m²) que pour le JE2b (~ 28 m²).

Les résultats d'efficacité antibactérienne vis-à-vis de la souche bactérienne *S.aureus* selon la méthode japonaise JIS Z 2801 sur les supports nontissés fonctionnalisés avec respectivement 2,5 % de P1 et de Px n'ont montré aucune efficacité antibactérienne au cours du temps. Lors des tests, les substrats fonctionnalisés n'ont pas été facilement mouillés par le milieu de culture (contenant la souche antibactérienne), l'hydrophobie de surface ayant été présentée antérieurement avec les valeurs des angles de contact de l'eau ($\theta_{\text{eau}} = 125^\circ$ pour le JE2b et 118° pour le C4). Outre l'hydrophobicité des surfaces fonctionnalisées, l'absence d'activité antibactérienne peut être due à l'inaccessibilité de la longue chaîne carbonée en C₁₂. Il serait donc intéressant de jouer sur le taux de réticulation afin que les chaînes pendantes soient plus mobiles pour favoriser la probabilité de contact avec les bactéries.

II.5. Bilan sur la fonctionnalisation sur supports en PET

En conclusion, trois substances antibactériennes, de type ammonium quaternaire (AQ1) ou polymères fonctionnels (P1 ou Px), ont été déposées à la surface des fibres et au sein de structures nontissées en PET (JE2b et C4).

Quelle que soit la formulation appliquée, ces structures fonctionnalisées et lavées génèrent une réponse cytotoxique vis-à-vis des cellules épithéliales : les supports fonctionnalisés avec les polymères fonctionnels P1 et Px étant plus toxiques que ceux fonctionnalisés avec AQ1. Cependant, seul le support C4 fonctionnalisé à 10 % en AQ1 avec 2 % de liant présente une activité antibactérienne intéressante vis-à-vis de *S. aureus* dès 5 minutes. Aucune activité antibactérienne n'a pu être mise en évidence avec les supports JE2b fonctionnalisés avec les polymères fonctionnels P1 et Px.

Les structures nontissées JE2b fonctionnalisées avec les polymères fonctionnels ont également révélé une bonne adsorption ou physisorption des matières actives, puisqu'aucun relargage significatif ni halo d'inhibition n'est observé.

La modification chimique de surface des structures nontissées fonctionnalisées et lavées a pu être observée et évaluée qualitativement et quantitativement selon différentes techniques de caractérisation, aussi bien physicochimiques que biologiques et microbiologiques, par mesure :

- De l'angle de contact formé entre une goutte d'eau et la surface du nontissé PET, fonctionnalisé ou non. Seul le support JE2b fonctionnalisé avec le polymère Px a fait l'objet d'une meilleure hydrophilie (diminution significative de l'angle de contact et absorption de la goutte, en comparaison au support vierge);
- Du potentiel zêta : confirmation de la modification de surface plus ou moins importante des supports traités par la présence d'espèces actives restées physisorbées après lavages (potentiel zêta positif à pH acide), et par une répartition différente en fonction de la nature chimique de l'espèce utilisée.

Une pré-activation par plasma des supports nontissés JE2b améliore l'hydrophilie (oxydation de surface confirmée par analyses XPS) mais influe peu sur l'organisation des espèces actives.

C. Caractérisation physique des nontissés fonctionnalisés

Lors de la fonctionnalisation, des modifications physiques peuvent apparaître sur le nontissé. Cela concerne principalement les propriétés mécaniques et dans le cas de la filtration les propriétés de perméabilité.

La perméabilité à l'air des supports vierges et fonctionnalisés, définissant leur aptitude à se laisser traverser par l'air, a été mesurée grâce au perméabilimètre (FX 3300 de Textest) dont dispose le GEMTEX. Les perméabilités à l'air moyennes, exprimées par le débit de l'air, par unité de surface et par unité de temps ($l/m^2/s$), ont été obtenues à partir de 5 mesures par échantillons (de 20 cm^2), pour une dépression d'air (différence de pression ou perte de charge) donnée et fixe de 196 Pa.

I. Perméabilité à l'air des supports nontissés fonctionnalisés

I.1. Perméabilité à l'air sur PP

Les fibres de MB sont très hétérogènes, et en particulier la finesse des fibres et la taille des pores varient lors de la production. C'est pourquoi la perméabilité n'est pas constante selon l'endroit où l'échantillon a été prélevé.

La Figure III-25 illustre sous forme d'histogrammes les perméabilités moyennes des supports MB30 fonctionnalisés selon différentes formulations, variant soit par rapport à la nature chimique du principe actif mis en jeu, soit par rapport à la concentration appliquée de ce dernier. Pour chaque échantillon traité, nous avons mesuré la perméabilité de chaque échantillon avant et après traitement. Les mesures ont été effectuées sur cinq échantillons pour chaque formulation. On remarque bien sur la Figure III-25 le caractère hétérogène de la perméabilité à l'air des échantillons vierges de MB.

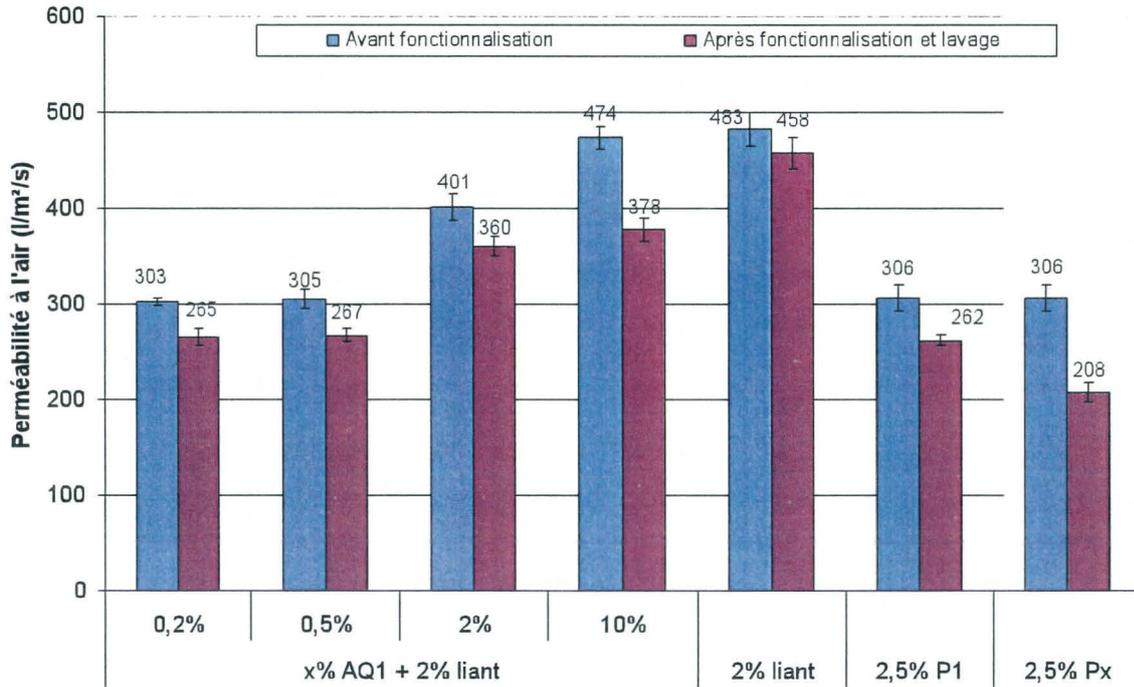


Figure III-25: Perméabilités moyennes avant et après fonctionnalisation-lavage sur support nontissé MB30, pour différentes formulations (nature et teneur différentes en principe actif)

Une tendance générale se dégage de cette figure : la perméabilité des supports diminue après fonctionnalisation, quelle que soit la formulation appliquée. Dans le but d’interpréter de manière plus approfondie l’influence de la fonctionnalisation sur le paramètre de perméabilité, le Tableau III-9 répertorie la variation relative de perméabilité pour chaque fonctionnalisation.

		Δ relative (%)
x% AQ1 + 2% liant	0,2%	-13
	0,5%	-12
	2%	-10
	10%	-20
2% liant		-5
2,5% P1		-14
2,5% Px		-32

Tableau III-9: Variation relative (en %) de la perméabilité avant et après fonctionnalisation sur support nontissé MB30

La formulation ne contenant uniquement que le liant (à hauteur de 2 %) influe sensiblement sur le paramètre de perméabilité (décroissance).

En ce qui concerne les formulations à base d'ammonium quaternaire AQ1 en conjugaison avec 2 % de liant, l'impact le plus significatif est naturellement observé pour la teneur la plus forte en principe actif (soit pour 10 % en AQ1), bien que la perméabilité semble rester plutôt stable pour 0,2, 0,5 et 2 % en AQ1.

La formulation avec le polymère fonctionnel P1 engendre des variations de perméabilité similaires à celles obtenues pour les concentrations les plus faibles en AQ1. A contrario, c'est la formulation avec le polymère fonctionnel Px qui modifie le plus le critère de perméabilité.

I.2. Perméabilité à l'air sur PET

Les Figures III-26 et III-27 illustrent sous forme d'histogrammes les perméabilités moyennes des supports JE2b et C4 fonctionnalisés selon différentes formulations, par la présence ou l'absence de l'étape de pré-activation de surface par plasma atmosphérique sous air. Comme sur les supports en PP, nous avons mesuré la perméabilité de chaque échantillon traité avant et après traitement.

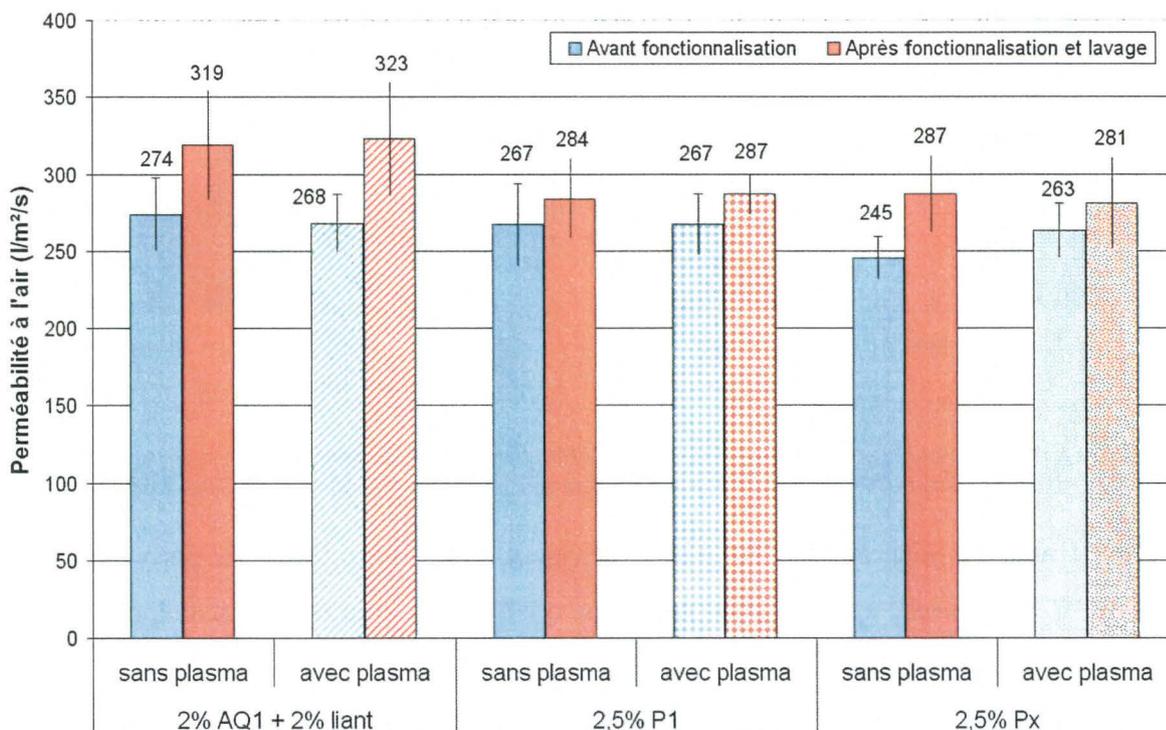


Figure III-26: Perméabilités moyennes avant et après fonctionnalisation-lavage sur support nontissé JE2b, pour différentes formulations (nature et teneur différentes en principe actif, avec ou sans plasma)

Au contraire des résultats de perméabilité à l'air obtenus sur les supports en PP, il apparaît nettement une bien meilleure homogénéité de la structure PET (JE2b). Celle-ci est liée au mode de mise en œuvre du nontissé – ici voie cardée avec des fibres de diamètre beaucoup mieux contrôlé [PAY 09].

On constate que l'étape de pré-activation par plasma atmosphérique sous air n'induit aucune différence significative sur le paramètre de perméabilité à l'air, sur les supports JE2b, quelle que soit la fonctionnalisation appliquée. Cela confirme que ce prétraitement affecte la surface des fibres sans modifier leur organisation. D'autre part, après le traitement antibactérien, une augmentation de la perméabilité à l'air est observée sur supports PET, contrairement aux résultats obtenus sur supports PP.

La Figure III-27 représente cette fois l'évolution de la perméabilité de support avant et après fonctionnalisation en fonction de la nature du support et du type de fonctionnalisation.

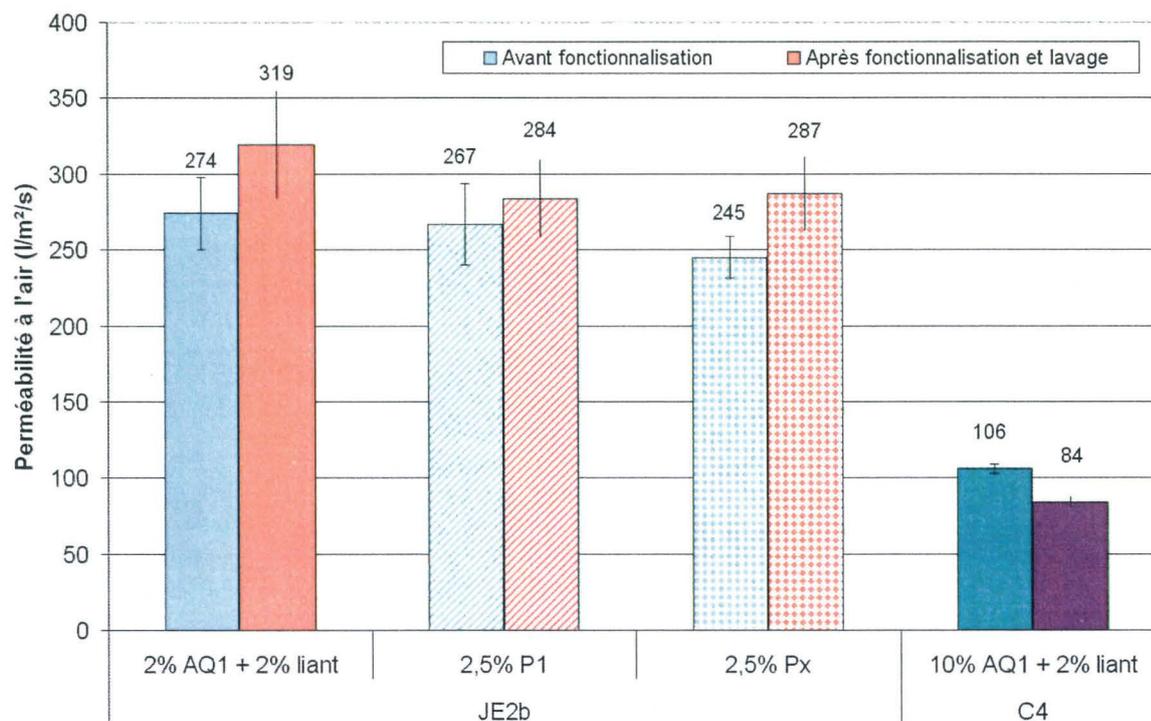


Figure III-27: Perméabilités moyennes avant et après fonctionnalisation-lavage sur supports nontissés C4 et JE2b, pour différentes formulations (nature et teneur différentes en principe actif, avec ou sans plasma)

Deux tendances générales et opposées se dégagent de la Figure III-27 : la perméabilité des supports JE2b augmente après fonctionnalisation quelle que soit la formulation appliquée, alors que celle du support C4 diminue.

Le Tableau III-10 répertorie la variation relative de perméabilité pour chaque support et chaque fonctionnalisation.

		Δ relative (%)
JE2b	2% AQ1 + 2% liant	16
	2,5% P1	6
	2,5% Px	17
C4	2% liant	-21
	10% AQ1 + 2% liant	-37

Tableau III-10: Variation relative (en %) de la perméabilité avant et après fonctionnalisation sur supports nontissés C4 et JE2b, pour différentes formulations (nature et teneur différentes en principe actif)

Au regard de l'ensemble des résultats ci-dessus, le facteur apportant la plus grande variation sur le paramètre de perméabilité semble essentiellement être fonction de la structure mise en jeu. Ainsi, les structures nontissées présentant des finesses de fibres les plus petites (C4 : entre 0,9 et 2,2 dTex) révéleront plutôt un comportement de décroissance du paramètre de perméabilité, alors que celles offrant des finesses de fibres plus grandes (JE2b : 3,3 dTex) seront plutôt sujettes à une augmentation de leur perméabilité.

I.3. Perméabilité à l'air : essais complémentaires

a. Sur supports PP

Les écarts de comportement observés avant et après traitement peuvent être dus à trois effets :

- Réorganisation de la structure fibreuse sous l'effet de la température (la tension appliquée pour maintenir le nontissé n'étant pas uniforme);
- Ecrasement de la structure dans le foulard (effet de « calandrage »);
- Bouchage des pores par la formulation utilisée dans le traitement.

Afin d'essayer de définir l'impact présumé du procédé de fonctionnalisation (foulardage + rame) et du bain de formulation sur chaque variation de perméabilité, nous avons effectué une étude complémentaire sur le support nontissé MB30 vierge et fonctionnalisé avec uniquement 2 % de liant, en gardant les mêmes conditions opératoires au niveau des paramètres de foulardage, mais en faisant varier simultanément les températures et temps de fixation lors du passage en rame (2 min à 150 °C ; 4 min à 140 °C ; 8 min à 130 °C ; 16 min à 120 °C et 32 min à 110 °C). Les mesures de perméabilités moyennes pour chacun de ces essais sont regroupées sur la Figure III-28.

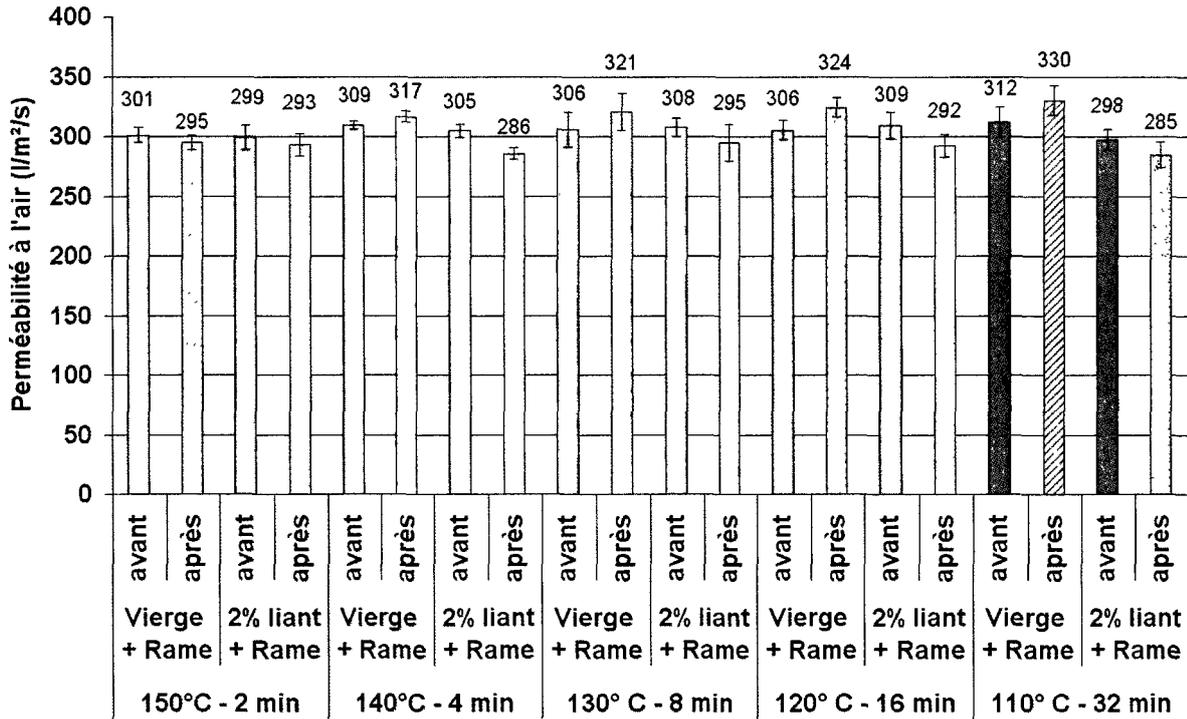


Figure III-28: Perméabilités moyennes pour différents traitements en rame sur support nontissé MB30 vierge et avec uniquement 2% de liant (les zones pleines, hachurées et tâchetées correspondent respectivement aux perméabilités avant, après rame sur support vierge et après rame sur support avec 2% de liant)

Après traitement à la rame du support vierge, excepté à 150 °C pendant 2 minutes, on observe une légère augmentation de la perméabilité à l'air, de l'ordre de 2 à 6 %, quel que soit la température (et donc le temps) de traitement. Ainsi dans le cas des substrats vierges, l'utilisation de conditions opératoires moins extrêmes (température au niveau de la rame plus petite) semble améliorer et favoriser une meilleure perméabilité, pouvant peut être se traduire par une relaxation des contraintes et/ou une réorganisation spatiale du réseau fibreux au sein même de la structure nontissée. A 150 °C pendant 2 minutes, le substrat vierge est soumis en plus au phénomène de début de fusion des fibres entre elles, ce qui participe à une légère diminution de la taille des pores.

A l'inverse, dans le cas des substrats traités avec seulement 2 % de liant, le traitement suivi d'une fixation en rame induit, quelles que soient les conditions appliquées, une légère diminution, de l'ordre de 2 à 6 %. Cet effet pourrait s'expliquer par le procédé de fonctionnalisation employé (foulardage) qui implique le passage du matériau textile entre deux rouleaux sous pression, et donc un écrasement de la structure, et par l'application de la formulation à base de liant qui participe à l'obstruction d'une partie des pores, et en particulier des petits pores.

Au regard de l'ensemble des résultats ci-dessus, l'importance la plus grande sur le paramètre de perméabilité semblerait être induite lors de l'étape de fonctionnalisation par foulardage quels que soient le temps et la température de fixation.

b. Sur supports PET

Le Tableau III-11 illustre l'effet d'un traitement thermique (rame) et d'un traitement combiné de fonctionnalisation avec uniquement 2 % de liant suivi d'une fixation du liant à la rame sur la variation relative de perméabilité pour chaque structure nontissée.

	Effet rame	Effet conjugué liant + rame
JE2b (PET)	- 1%	16%
C4 (PET/PA6)	- 3%	- 21%

Tableau III-11: Effet d'un traitement thermique (à la rame) et d'un traitement conjugué 2% de liant + rame sur la perméabilité des supports nontissés C4 et JE2b, exprimé par la variation relative (%)

Il apparaît que le traitement thermique n'a que peu d'influence sur la perméabilité à l'air, quel que soit le support nontissé.

Après fonctionnalisation avec 2 % de liant, la variation de perméabilité sur support JE2b semble signifier que l'on est en présence d'une réorganisation structurale des fibres (relaxation) augmentant la taille et/ou le volume des pores, peut être complétée d'une perte de matière (fibrilles).

A l'inverse, les structures C4 fonctionnalisées paraissent faire l'objet d'un recouvrement plus important par la solution du bain, bouchant les pores existants, et en particulier les petits pores.

II. Conclusion

Après fonctionnalisation la perméabilité des nontissés change.

La température augmente la perméabilité et modifie dimensionnellement la structure. On peut donc émettre l'hypothèse que cette réorganisation structurale favorise la création de plus gros pores, le paramètre de perméabilité étant proportionnel au carré du rayon des pores. Ceci est plus sensible avec le PP (2 à 6 %) que le PET (1 à 3 %).

Lors de la fonctionnalisation, l'aspect thermique se fait moins sentir, notamment à cause de l'évaporation du solvant. La diminution de la perméabilité peut s'expliquer par l'action conjointe de l'écrasement de la structure lors du procédé de foulardage et l'obstruction d'une partie des petits pores par la formulation.

Avec les supports MB30 et C4, la taille de pores étant également petite (MB : $\varnothing_{\text{pores}} = 23 \mu\text{m}$, C4 : $\varnothing_{\text{pores}} = 33 \mu\text{m}$), leur perméabilité diminue lors de la fonctionnalisation. A l'inverse avec la structure JE2b en PET ($\varnothing_{\text{pores}} = 46 \mu\text{m}$), l'impact majoritaire est lié à la réorganisation thermique.

Références bibliographiques

[ADA 97] Adamson A.W. and Gast A.P. *Capillarity*. In Physical chemistry of surfaces. John Wiley & Sons, 1997, p. 4-47.

[CHE 09] Chen X., Vroman P., Lewandowski M., Perwuelz A. and Zhang Y. *Study of the Influence of Fiber Diameter and Fiber Blending on Liquid Absorption Inside Nonwoven Structures*. Textile Research Journal, 2009, Vol 79(15), p. 1364–1370.

[MAT 09] Mather R.R. *Surface modification of textiles* (Chapter 13). Woodhead Publishing Limited, 2009, p. 296-317.

[PAY 09] Payen J. *Etude et développement de structures fibreuses nontissées dédiées à la filtration de particules fines dans l'air*. Thèse, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2009.

CONCLUSION GENERALE

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été réalisés dans le cadre d'un programme de recherche regroupant plusieurs partenaires industriels et scientifiques. Il avait pour objectif de développer et de caractériser la fonctionnalisation par foulardage de structures filtrantes nontissées au moyen de diverses substances actives (molécules de type ammonium quaternaire et polymères fonctionnels).

L'étude bibliographique nous a permis dans un premier temps d'introduire quelques notions de base sur la filtration particulaire, quelle soit de nature inerte ou biologique, et sur les médias filtrants nontissés existants. Dans un second temps, des généralités sur les bactéries, sur les différents types d'agents antibactériens appliqués sur textiles et sur les méthodes d'évaluation de leur propriété antibactérienne ont été présentées. Il a plus particulièrement été détaillé les modes d'action des molécules et composés à base d'ammonium quaternaire, qui après adsorption participent à la lyse de la membrane bactérienne. L'intégration d'agents antibactériens au textile doit se faire selon une technique simple et éprouvée, et également facilement industrialisable. Les différentes technologies de fonctionnalisation existantes appliquées à l'industrie textile achèvent cet état de l'art.

Un second chapitre présente tout d'abord les technologies de fabrication des différents nontissés utilisés tout au long de cette étude, puis les différentes techniques de caractérisation de ces structures, vierges ou fonctionnalisées. Les deux structures nontissées en poly(propylène) (PP) obtenues par des procédés meltblown MB30 ou spunbond SB25, sont de nature assez hétérogène. Celles en poly(éthylène téréphtalate) (PET) JE2b et poly(éthylène téréphtalate)/poly(amide) (PET/PA6) C4 obtenues par voie sèche sont d'aspect plus homogène. L'hydrophobicité de ces structures, déterminée par goniométrie, est accentuée par leur rugosité. Le potentiel zêta, caractéristique physico-chimique reflétant la densité de charge de surface est sensible à la chimie de surface. Les courbes de potentiel zêta en fonction du pH, obtenues sur les supports vierges correspondent à celles décrites dans la littérature. Quel que soit le support vierge, ces derniers n'entraînent aucune réponse cytotoxique vis-à-vis des cellules épithéliales, ni aucun caractère antibactérien vis-à-vis de *S. Aureus*.

En vue de rendre ces surfaces plus hydrophiles, la technologie d'activation de surface par plasma a été appliquée sur les supports vierges en qualité de pré-traitement, sous pression atmosphérique et avec l'air ambiant comme gaz plasmagène.

Les quatre substances actives, deux molécules antibactériennes de type ammonium quaternaire AQ1 et AQ2 et deux polymères fonctionnels P1 et Px, sont introduites à la fin du second chapitre. Leur application sur les structures nontissées vierges s'effectue au moyen d'un procédé de dépôt par foulardage suivie d'une étape thermique et de cycles de lavages.

Le dernier chapitre termine ce manuscrit par la présentation des différents résultats obtenus dans le cadre de ce projet, et se divise en trois grandes parties.

Dans une première partie, les deux molécules AQ1 et AQ2 ont été déposées sur les structures nontissées en PP, de type meltblown et spunbond (MB30 et SB25). L'adjonction d'un liant aux formulations s'est révélée nécessaire pour la fixation des substances actives aux textiles. Ces essais ont permis de constater que de grandes quantités de substances non fixées sont éliminées dans les eaux de lavages. Au minimum trois cycles de lavages à 37°C se sont révélés nécessaires pour éliminer l'excédent de substances actives non physisorbées. Au final, la quantité restante de substances actives retenue sur les supports nontissés est très faible et n'est pas quantifiable par les techniques d'analyse traditionnelles.

Les structures textiles traitées présentent une cytotoxicité vis-à-vis des cellules épithéliales et un caractère antibactérien vis-à-vis de *S.aureus* qui dépend à la fois de la structure du support (meltblown, spunbond) et de la nature chimique de l'ammonium quaternaire. Les meilleurs résultats ont été obtenus sur le support MB30 avec l'ammonium quaternaire AQ1, qui sera donc retenu pour la suite de l'étude, et en particulier au niveau de l'optimisation de la fonctionnalisation.

L'étude des eaux de lavage des structures fonctionnalisées à différents taux en matière active AQ1 montre que la quantité d'ammonium quaternaire restant fixé sur le textile après lavage est toujours très faible quelle que soit la concentration initiale déposée (entre 0,2 et 10 %). Le potentiel zêta augmente après traitement. Les courbes de potentiel zêta en fonction du pH sont toutes semblables, et confirment que la quantité de principe actif présent en surface est similaire quel que soit le traitement. Le choix d'une concentration en principe actif de 0,5 % permet donc de diminuer le nombre de cycles de lavages tout en conservant une bonne activité antibactérienne sur le support MB30.

Des formulations à base de polymères fonctionnels (P1 et Px) ont également été appliquées sur la structure meltblown. Ces polymères restent bien fixés à la surface des fibres. En effet, le potentiel zêta met bien en évidence le caractère cationique de la surface des fibres à pH acide. De plus, aucune substance n'est relarguée dans les eaux de lavage. Bien que les supports traités présentent une réponse cytotoxique, aucune activité antibactérienne n'a pu être détectée. Ce résultat pourrait être attribué à l'hydrophobie de surface ou à une organisation des polymères adsorbés défavorable.

Dans une deuxième partie, l'influence du support et d'un pré-traitement plasma a été étudiée avec l'AQ1 et les deux polymères P1 et Px. Même si on met plus d'ammonium quaternaire en surface par traitement plasma (taux d'emport plus important lié à l'amélioration de l'hydrophilie), l'activité des groupements ammoniums est annulée par la charge négative de surface des fibres. Le potentiel zêta ne montre pas de différence de charge cationique de surface et la cytotoxicité reste identique.

Quelles que soient les structures, pour une même formulation, le potentiel zêta des échantillons traités est similaire. L'organisation de surface est alors la même quel que soit le support. Avec le P1 un caractère cationique permanent est obtenu, ce qui montre un bon recouvrement des fibres avec le polymère. Par opposition, le liant seul a un caractère cationique indépendant du pH. Lorsqu'il est déposé sur des fibres ou des structures textiles, le potentiel zêta présente un point isoélectrique pI à pH basique. Ceci met en évidence que le liant ne recouvre pas complètement la surface des fibres. La valeur expérimentale du potentiel zêta mesuré est en fait une moyenne entre celle du liant et celle des fibres. On peut donc en conclure que le potentiel zêta est un outil intéressant pour évaluer qualitativement l'organisation d'un traitement à la surface des fibres.

L'activité antibactérienne dépend, quant à elle, de la structure du textile. Comme la chimie de surface est analogue entre les différents supports, une différence d'activité antibactérienne provient donc uniquement de la structure textile. En effet, le support MB présente une meilleure activité antibactérienne que le support SB, tout comme le support C4 vis-à-vis du support JE2b. Cette variation d'activité antibactérienne peut être attribuée à la différence de finesse des fibres entre ces structures. Les fibres fines des supports MB et C4 généreront donc des tailles de pores plus petites et des surfaces spécifiques plus grandes.

Dans une dernière partie, la caractérisation physique des différentes structures nontissées a permis de montrer que la perméabilité à l'air diminue après fonctionnalisation avec le MB et le C4. Ce résultat est dû à une diminution de la taille des pores après traitement. Ceci n'est pas observé avec la structure JE2b qui possède des pores plus gros et qui subit donc une influence moindre du traitement de surface.

En conclusion de ces travaux, les procédés mis en place permettent de traiter des structures nontissées textiles de géométrie variable et de nature chimique différente. Ces procédés sont facilement transposables industriellement sur des lignes de production comportant un foulard, une rame et un cycle de lavage. Les propriétés antibactériennes obtenues sont particulièrement intéressantes avec l'ammonium quaternaire AQ1 en présence de liant. Une étude complémentaire serait à faire concernant les polymères fonctionnels P1 et Px, afin de comprendre le manque d'activité antibactérienne lorsqu'ils sont déposés sur les supports. Le potentiel zêta s'est révélé être un outil pertinent pour caractériser les modifications de surface et évaluer qualitativement la répartition des espèces en surface.

En perspectives, il serait utile d'étudier des fonctionnalisations mettant en jeu d'autres liants et s'effectuant par exemple à des températures plus basses. Il est également possible d'envisager d'autres méthodes de fonctionnalisation, tel que le greffage de monomères réactifs sur la surface via une activation par plasma par exemple. Une étude de la durabilité dans le temps, en fonction des conditions d'utilisation, des propriétés antibactériennes, de filtration, ..., des différentes structures nontissées fonctionnalisées permettrait de compléter ces travaux.

RESUME : Cette étude est consacrée à la fonctionnalisation de différentes structures textiles filtrantes de type nontissé en poly(éthylène téréphtalate) et en poly(propylène) avec des molécules de type ammonium quaternaire et des polymères fonctionnels. La modification de surface de ces structures a pour but de conférer une activité antibactérienne. L'application des diverses substances actives a été réalisée par imprégnation-foulardage, avec ou sans pré-activation de la surface par traitement plasma à pression atmosphérique sous air (pour les structures en PET).

Les supports nontissés fonctionnalisés ont été caractérisés du point de vue physico-chimique et biologique, ceci en utilisant différentes techniques de caractérisation comme : l'étude du mouillage par goniométrie ou par tensiométrie, du potentiel zêta, de la perméabilité à l'air, de la vitalité cellulaire et de l'efficacité antibactérienne.

Une optimisation de la fonctionnalisation a permis de réduire le nombre de lavages après le dépôt des substances actives. Certains supports nontissés fonctionnalisés présentent une activité antibactérienne satisfaisante (réduction de 4 log) avec *S. Aureus*, en utilisant un procédé facilement transposable industriellement. Les propriétés antibactériennes dépendent non seulement de la nature des principes actifs mais aussi des paramètres de structure des nontissés.

Le potentiel zêta s'est notamment révélé être un outil de choix pour confirmer la modification des surfaces nontissées traitées. Il a également permis d'apprécier les différences de répartition de ce traitement en fonction de la nature chimique du principe actif.

TITLE: *Antibacterial functionalization of nonwoven filter media*

ABSTRACT: This study aims to functionalize poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(propylene) (PP) nonwovens by using quaternary ammonium molecules and functional polymers. The surface modification of these structures is used to give it an antibacterial activity. The several active substances were applied by padding, with or without a surface pre-activation by atmospheric pressure air plasma treatment (only for the PET nonwovens).

Physical, chemical and biological characterizations were carried out on the treated samples using various techniques such as: wettability, zeta potential, air permeability, cell vitality and antibacterial activity.

An optimization of the functionalization process leads us to a reduced number of washes after the active substances deposition. Some functionalized nonwovens exhibit satisfying antibacterial activity (4-log reduction) with *S. Aureus*, using a process that can be readily applied industrially. The antibacterial properties depend not only on the nature of the active substances but also on the structural parameters of nonwovens.

The zeta potential was found to be a relevant tool to prove the surface modification of the treated nonwovens. It also allows us to appreciate the treatment distribution in function of the chemical nature of the active substance.

DISCIPLINE: Sciences des matériaux

MOTS-CLES : poly(éthylène téréphtalate), poly(propylène), nontissés antibactériens (*antibacterial nonwovens*), ammoniums quaternaires (*quaternary ammoniums*), polymères fonctionnels (*functional polymers*), fonctionnalisation par foulardage (*padding functionalization*), potentiel zêta (*zeta potential*), activité antibactérienne (*antibacterial activity*), cytotoxicité (*cytotoxicity*).

Intitulé et adresse du laboratoire :

Laboratoire Génie et Matériaux Textiles (GEMTEX)

Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT)

2, allée Louise et Victor Champier - BP 30329 - 59056 ROUBAIX

Tel : +33.(0)320.256.464 – Fax : +33.(0)320.248.406
