

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE
M'HAMED BOUGARA
BOUMERDES**



**FACULTE DES
SCIENCES DE
L'INGENIEUR**

DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS

MEMOIRE DE MAGISTER

SPECIALITE : GENIE DES POLYMERES

OPTION : CHIMIE PHYSIQUE DES POLYMERES FIBREUX

PRESENTE PAR: GHEMATI Djamila

THEME:

**DEVELOPPEMENT DE BIOMATERIAUX À BASE DE DÉRIVÉS
CELLULOSIQUES FONCTIONNALISÉS PAR LA β -CYCLODEXTRINE
ET LES AMMONIUMS QUATERNAIRES.**

Soutenu le

devant le jury composé de:

- M ^f LAMOURI S.	(M.C) E.M.P Bordj El Bahri	Président
- M ^f BAL K-E.	(M.C) C.U. de Médéa	Examineur
- M ^f MAALLEM M.	(M.C) Université de Boumerdes	Examineur
- M ^f DJELALI N-E.	(M.C) Université de Boumerdes	Examineur
- M ^f ALIOUCHE D.	(M.C) Université de Boumerdes	Rapporteur

BOUMERDES 2006

Remerciements

Mes vifs remerciements vont en premier lieu à Dieu le tout puissant qui m'a donné la force et la santé pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier mon très cher père, qu'il repose en paix, pour sa grande affection et compréhension, son soutien, ses encouragements tout le long de mes études.

Je tiens à remercier ma très chère mère qui m'a soutenu, dans tous les sens du terme, pour que je concrétise ce travail. Que Dieu me la garde.

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de recherche traitements et mises en forme des polymères fibreux de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur à l'Université de Boumerdes, sous la direction de M^f D Aliouche, Maître de conférence à l'Université de Boumerdes. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir proposé ce sujet et avoir suivi sa réalisation avec compétence, et pour les encouragements et les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de cette étude.

Je remercie Monsieur S Lamouri, Maître de conférence à l'E.M.P Bordj El Bahri pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de ce travail.

Je tiens à remercier vivement M^f N-E Djelali, Maître de conférence à l'Université de Boumerdes, pour son aide et ses encouragements, et sa grande disponibilité tout au long de l'élaboration de ce mémoire, ses conseils se sont toujours révélés judicieux. Je le remercie également d'avoir accepté d'être un examinateur de ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent également à Monsieur K-E Bal, Maître de conférence au C.U de Médéa et Monsieur M Maallem Maître de conférence à l'Université de Boumerdes d'avoir accepté d'être des examinateurs du présent travail.

Je suis très reconnaissante à m^{lle} Helouane Chef du département du Biologie à l'Université de Boumerdes, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire de Microbiologie. Sans oublier M^f Mahfoud qui m'a aidé dans ce Laboratoire.

Je remercie Madame Talantikite et M^{lle} Boumaiza de Laboratoire de Microbiologie de Technologie Alimentaire pour leur soutien matériel.

Je remercié M^f A Nouani, chef du département Technologie Alimentaire et M^f Mazouz, chef du département Génie des procédés de la faculté des sciences de l'ingénieur à l'Université de Boumerdes pour leurs aides.

Je remercie M^f Laarbi Bouamrane, Maître assistant au centre Universitaire de Khemiss Miliana pour ses encouragements et son soutien.

Je remercie l'équipe de Laboratoire de Biomatériaux au centre Universitaire de Media pour les analyses FTIR.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et mon amitié à M^{lle} K Tahar, Ingénieur en Laboratoire de contrôle physique et chimique de SAIDAL (Dar EL Beida) pour son soutien.

Je remercié également M^f .M Adel pour ses encouragements.

Enfin je remercié sincèrement mes frères et mes sœurs pour leur compréhension, leur solidarité et leur encouragement à continuer ce travail au moment où nous vivions des conditions familiales très dures, suite à la disparition brusque de mon très cher père.

Enfin, Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin pour réaliser ce travail.

« Merci à tous »

DEDICACE

Je dédie ce travail

A la mémoire de mon très cher père

« Que je ne pourrai jamais oublier ses conseils et son soutien ses encouragements durant toute ma vie, et qui restera toujours vivant dans mon cœur, ses rêves restera le point de mon départ et le stade à arriver ».

A ma très chère mère pour sa grande affection et ses encouragements

A mes très chers frères Djamal, Omar

A mes très chères sœurs Razika, Farida

A Adel et Farouk.

A mes amies: Soumia, Nabila et Samira, Nadia pour leurs encouragements

A toutes les personnes de Laboratoire de recherche traitements et mises en forme des polymères fibreux.

A tous ceux qui m'aiment

DJAMILA

المخلص:

كرس هذا العمل لتركيب و توظيف المكثفات السليلوزية من اجل منحها خصائص جديدة الامتصاص و مضاد البكتيريا.

تم هذا التوظيف بتشرب القطن و السليلوز بمحاليل الامونيوم الرباعية نوي السلاسل الدهنية المختلفة الطول. من اجل توضيح أهمية التغير الكيميائي تم تثبيت β - سيكلوكسترين على الفيسكوز و القطن. التثبيت و التشرب تم تأكيدهم بالتحليل FTIR و المجهر الالكتروني سكانير MEB.

و من أجل تأكيد النشاط المضاد للبكتيريا لهذه المكثفات الموظفة، تمت تجارب بكتريولوجية باستعمال طريقة (AATCC 100-1999)، واستعملت لذلك لأنواع من البكتيريا $Gram^+$ (الباسيلوس سيبتيلوز) و $Gram^-$ (الاشيريشيا كولي و البسودوموناس ايروجينوزا)

قدرة الامتصاص للعينات الموظفة قد تحسنت،

تطبيق هذه المركبات في تثبيت الملونات. بينت نتائج تشجيعية لاستعمالها في تصفية الملونات الصناعية.

مفردات المفتاح: السليلوز، التشرب، التثبيت، محاليل الامونيوم الرباعية، β - سيكلوكسترين، مضاد البكتيريا، الامتصاص.

RESUME

Ce travail est consacré à la synthèse et à la fonctionnalisation des polymères cellulosiques, en vue de leur conférer des nouvelles propriétés antibactériennes et absorbantes.

La fonctionnalisation a été effectuée par imprégnation du coton et de la pâte de cellulose dans une solution d'ammoniums quaternaires à différentes chaînes alkyl aliphatiques.

Afin de montrer l'importance de la modification chimique, le greffage de la β -cyclodextrine sur la viscose et sur le coton a été effectué. Le greffage et l'imprégnation ont été confirmés par des analyses FTIR et MEB.

Pour confirmer l'activité antibactérienne des polymères fonctionnalisés, des tests bactériologiques (norme AATCC100-1999) ont été effectués avec des souches $Gram^+$ (*Bacillus subtilis*) et $Gram^-$ (*Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa*).

La capacité d'absorption des échantillons modifiés a été nettement améliorée, l'application de ces matériaux dans l'adsorption d'un colorant a montré des résultats encourageants pour leur utilisation dans la décoloration des effluents industriels.

Mots Clés: Cellulose; imprégnation; greffage; ammoniums quaternaires; β - cyclodextrine; activité antibactérienne; absorption.

ABSTRACT

This work is devoted to the synthesis and the fonctionnalisation of cellulose polymers, in order to confer new properties antibactériennes to them and absorbing.

The fonctionnalisation was carried out by impregnation of the cotton and the wood pulp in a quaternary ammonium solution with various aliphatic chains alkyl.

In order to show the importance of the chemical modification, the grafting of the β -cyclodextrin on viscose and cotton was carried out. The grafting and the impregnation were confirmed by analyses FTIR and MEB.

To confirm the antibactérienne activity functionalized polymers, bacteriological tests (Aatcc100-1999 standard) were carried out with stocks $Gram^+$ (*Bacillus subtilis*) and $Gram^-$ (*Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*).

The capacity for absorption of the modified samples was clearly improved, the application of these materials in the adsorption of a dye showed encouraging results for their use in discolouration of the industrial effluents.

Key words: Cellulose; impregnation; grafting; quaternary ammoniums; β - cyclodextrin; antibactérienne activity; absorption.

SOMMAIRE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE	1
THEORIE ET BIBLIOGRAPHIE	
ChapitreI: Polymères à activité biologique	2
I.1.Introduction.....	2
I.2. Application des polymères cellulosiques modifiés dans le domaine médical.....	4
I.3. Méthodes d'élaboration des polymères antibactériens.....	5
I.3.1.Methode par dépôt.....	5
I.3.2. Méthode par apprêtage.....	7
I.3.3. Méthode par dissolution.....	7
I.3.4. Méthode par fusion.....	7
I.3.5. Méthode par micro encapsulation.....	8
I.3.6. Méthode par greffage radio chimique.....	8
I.3.7. Méthode par greffage chimique.....	10
I.3.8. Méthode par inclusion des molécules actives.....	11
I.3.8.1.Cractéristiques physiques et chimiques des cyclodextrines.....	14
I.3.8.2. Fixation des cyclodextrines.....	16
I.4. Quelques molécules antibactériennes.....	17
I.5. Conclusion.....	18
ChapitreII : Mécanisme chimique de modification de la cellulose	19
II.1. Structure et propriétés de la cellulose.....	19
II.2. Modifications chimiques de la cellulose.....	23
II.2.1. Modification du squelette cellulosique.....	23
II.2.2. Modification des groupes hydroxyles de la cellulose.....	24
II.2.2.1. Les desoxy- substitutions.....	24
II.2.2.2. Ethers de cellulose et analogues.....	25
II.2.2.3. Esters de cellulose et analogues.....	25
II.3. Différentes voies chimiques.....	26
II.4. Avantages et inconvénients de la modification chimique.....	31
II.5. Autres méthodes de modification de la cellulose	31
II.5.1. Rayonnements ionisants.....	32

II.5.2. Rayonnements lumineux.....	32
II.5.3. Lasers.....	33
EXPERIMENTATION	
Chapitre III: Partie expérimentale	34
III.1. Introduction.....	34
III.2. Méthodes de caractérisation.....	34
III.2.1. Analyse par spectroscopie FTIR.....	34
III.2.2. Analyse par microscopie électronique MEB.....	34
III.2.3. Mesure du gonflement des fibres.....	34
III.2.4. Adsorption du colorant.....	35
III.2.5. Analyse de l'activité antibactérienne.....	35
III.3. Imprégnation des supports cellulosiques par les ammoniums quaternaires	37
III.3.1. Caractéristiques des produits.....	37
III.3.2. Procédure d'imprégnation.....	38
III.3.3. Résultats et discussion.....	38
III.3.3.1. Fonctionnalisation des supports cellulosiques...	38
III.3.3.2. Etude de gonflement.....	43
III.3.3.3. Etude de l'activité antibactérienne.....	46
III.4. Fonctionnalisation des dérivés cellulosiques par greffage de la β -Cyclodextrine acrylamidométhylée	51
III.4.1. Caractéristiques des produits.....	51
III.4.2. Méthode de synthèse.....	51
III.4.2.1. Synthèse de CD-NMA	51
III.4.2.2. Synthèse du complexe CD-NMA /IC	52
III.4.2.3. Greffage de la CD-NMA/ IC sur les supports cellulosiques	53
III.4.3. Résultats et discussion.....	54
III.4.3.1. Modification chimique des supports cellulosiques.....	54
III.4.3.2. Etude de gonflement des fibres.....	60
III.4.3.3. Adsorption de colorant sur le coton-g-CD-NMA et sur la viscose g-CD-NMA.....	63
III.4.3.4. Etude de l'activité antibactérienne sur le coton-g-CD-NMA /IC et sur la viscose-g-CD-NMA/IC.....	65
CONCLUSION GENERALE	69
Références bibliographiques.....	70

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Polymères à activité biologique

Tableau I.1 : Propriétés physiques et chimiques des cyclodextrines..... 14

Tableau I.2 : Principaux antibactériens utilisés dans les polymères.....17

Chapitre III : Partie expérimentale

TableauIII.1 : Pourcentage de réduction bactérienne des fibres du coton imprégné par l'Aliquat1529.....46

TableauIII.2: Pourcentage de réduction bactérienne des fibres du coton imprégné par l'Aliquat336..... 47

TableauIII.3 : Taux de greffage.....54

Tableau III.4. Capacité de monocouche (q_e max.) pour l'adsorption des colorants par la cellulose..... 65

TableauIII.5. Taux de réduction bactérienne de coton- g-CD-NMA/IC..... 66

Tableau III.6: Taux de réduction bactérienne des fibres de viscose-g-CD-NMA/IC.... 66

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Polymères à activité biologique

Figure I.1: Schéma d'un polymère imprégné d'agent antibactérien par dépôt.....	5
Figure I.2: Mécanisme d'action des ammoniums quaternaires sur les bactéries.....	6
Figure I.3 : Schéma d'un polymère imprégné par apprêtage.....	7
Figure I.4: Schéma d'un polymère fonctionnalisé par un agent antibactérien par fusion...	7
Figure I.5 : Schéma d'un polymère avec des molécules actives fixées par micro encapsulation ou microsphère	8
Figure I.6: Schéma général d'une micro capsule et une microsphère.....	8
Figure I.7 : Représentation schématique d'un greffage radiochimique sur un polymère synthétique.....	9
Figure I.8 : Schéma d'un polymère greffé chimiquement avec un antibactérien.....	10
Figure I.9 : Schéma représentatif des Procédés de fixation polymère- antibactérien.....	11
Figure I.10: Structures tridimensionnelles des cyclodextrines naturelles (α , β , et γ -CD de gauche à droite).....	12
Figure I.11: Inclusion de l'acide benzoïque dans la cavité de la β -CD	13
Figure I.12: Structure chimique de la β - Cyclodextrine.....	14
Figure I.13: Structure des cyclodextrines et formation d'un complexe d'inclusion	15

Chapitre II: Mécanisme chimique de modification de la cellulose

Figure II.1: Représentation de la chaîne de cellulose.....	19
Figure II.2: Liaison hydrogène O-H-3' intramoléculaire	20
Figure II.3: Représentation des micro fibrilles constituant la fibre de cellulose.....	20
Figure II.4: Représentation schématique des étapes successives de la transformation de la cellulose I parallèle en cellulose II antiparallèle.....	21
Figure II.5: Projection des chaînes des celluloses I et II dans le plan ab.....	22
Figure II.6: Position des liaisons hydrogène dans la cellulose I (a) et dans la cellulose II (b).....	22
Figure II.7: Oxydation de la cellulose par le nitrate d'ammonium cérique.....	24
Figure II.8: Création d'un radical libre sur le squelette cellulosique.....	26
Figure II.9: Copolymérisation de la cellulose par monomère vinyle.....	27
Figure II.10: Formation d'un radical oxygène en groupe méthyle primaire.....	28

FigureII.11: Greffage par oxydation de l'unité anhydroglucose.....	29
FigureII.12: Mécanisme de formation des copolymères en bloc.....	30

ChapitreIII: Partie expérimentale

Figure III.1: Formule semi détaillée de l'Aliquat1529.....	37
Figure III.2: Formule semi détaillée de l'Aliquat 336.....	38
FigureIII.3: Spectre FTIR de la cellulose écrue.....	39
FigureIII.4 : Spectre FTIR de la cellulose imprégnée d'Aliquat 1529.....	39
FigureIII.5: Spectre FTIR de la cellulose imprégnée d'Aliquat 336.....	40
FigureIII.6 : Micrographie de la cellulose écrue.....	41
FigureIII.7: Micrographie de la cellulose imprégnée d'Aliquat 1529.....	41
Figure III.8: Adsorption de l'Aliquat 1529 sur la cellulose.....	42
FigureIII.9: Adsorption de l'Aliquat 336 sur la cellulose.....	42
FigureIII.10: Gonflement des fibres de coton imprégné par les ammoniums quaternaires dans l'eau.....	44
FigureIII.11: Gonflement de fibres de coton imprégnées par les ammoniums quaternaires dans NaCl à 0,9%.....	44
FigureIII.12: Gonflement de la cellulose imprégnée par les ammoniums quaternaires dans l'eau.....	45
FigureIII.13: Gonflement de la cellulose imprégnée par les ammoniums quaternaires dans NaCl à 0,9%.....	45
FigureIII.14 : Adhésion de la souche B. subtilis sur le coton imprégné d'Aliquat 1529.....	48
FigureIII.15: Adhésion de la souche E. coli sur le Coton imprégné d'Aliquat 1529.....	48
FigureIII.16: Adhésion de la souche P. aeruginosa sur le Coton imprégné d'Aliquat 1529.....	49
FigureIII.17: Adhésion de la souche B. subtilis sur le Coton imprégné d'Aliquat 336... ..	49
FigureIII.18: Adhésion de la souche E. coli sur le Coton imprégné d'Aliquat 336.....	50
FigureIII.19: Adhésion de la souche P.aeruginosa sur le coton imprégné d'Aliquat 336..	50
FigureIII.20: Réaction de synthèse de la CD-NMA.....	52
FigureIII.21: Synthèse de complexe CD-NMA/IC.....	52
FigureIII.22 : Réaction de greffage de la CD- NMA sur la cellulose.....	53
FigureIII.23: Spectre FTIR de la cellulose écrue.....	55
FigureIII.24: Spectre FTIR de la CD-NMA.....	56
FigureIII.25: Spectre FTIR de coton- g- CD-NMA/IC.....	56

FigureIII.26: Spectre FTIR de la viscosse-g-CD-NMA/ IC.....	57
FigureIII.27: Micrographie des fibres de coton écrues.....	58
Figure III.28: Micrographie des fibres de coton après greffage.....	58
FigureIII.29. Micrographie des fibres de viscosse après greffage.....	59
FigureIII.30: Vue de détail sur des fibres de la viscosse greffées.....	59
FigureIII.31: Gonflement des fibres de coton greffées par la CD-NMA dans l'eau.....	61
FigureIII.32: Gonflement des fibres de coton greffées par la CD-NMA dans la solution.	61
FigureIII.33: Gonflement de la viscosse greffée par la CD-NMA dans l'eau.....	62
FigureIII.34: Gonflement de la viscosse greffée par la CD-NMA dans la solution de NaCl à 0,9%.....	62
FigureIII.35: Equilibre d'adsorption du colorant sur les fibres de coton.....	64
FigureIII.36: Equilibre d'adsorption du colorant sur les fibres de viscosse.....	64
FigureIII.37: Adhésion de la souche B.subtilis sur la viscosse greffée CD-NMA/IC.....	67
FigureIII.38: Adhésion de la souche E. coli sur la viscosse greffée CD-NMA/IC.....	67
FigureIII.39: Adhésion de la souche P.aeruginosa sur la viscosse greffée CD-NMA/IC...	68

LISTE DES ABREVIATIONS

A.Q: Ammonium quaternaire

CD: Cyclodextrine

AB: Acide benzoïque

MCT: Monochlorotriazinyl

HPTMAC: Hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride

CAN: Nitrate d'ammonium cérique

Ce: ions cériques

FTIR : Infra Rouge à Transformée de Fourier

MEB : Microscope électronique à balayage

AATCC: Association Américain de Textile Chimiste et Coloriste

NMA: N-méthylol acrylamide

CD-NMA : Cyclodextrine acrylamidométhylée

CD-NMA/IC: Cyclodextrine acrylamidométhylée inclut l'acide benzoïque

IC: Complexe d'inclusion

UV: Ultra Violet

INTRODUCTION GENERALE

Les applications des polymères fibreux comme matières premières dans des secteurs non traditionnels connaissent aujourd'hui une forte dynamique de croissance. Parmi ces nouvelles opportunités, la mise en pratique dans les domaines biomédical, pharmaceutique ou des membranes a bénéficié de l'apport de matériaux fibreux originaux désignés sous le terme générique de « bio-polymère ». Les polymères fibreux mettent en œuvre une chimie nouvelle, généralement associée à une technologie d'avant-garde qui les place au premier rang de l'innovation textile. Les procédés associés sont soit des traitements traditionnels par imprégnation, soit des technologies émergentes telles que le greffage, le plasma ou le laser. Ces polymères fonctionnels se présentent comme des marchés très porteurs et de nombreux développements sont donc possibles à court, moyen et long terme. Cependant les innovations sont parfois très rapides et la réglementation du marché n'est pas entièrement assumée, de nouveaux tests, normes et labels sont nécessaires pour préserver le consommateur et réguler le marché de ces produits innovants.

En offrant une surface spécifique impressionnante, associée à une possibilité de mise en forme pratiquement infinie la cellulose constitue un lieu d'échange sans égal ; c'est une matière très réactive chimiquement, abondante dans la nature, disponible et facile à mettre en œuvre. Elle est utilisée comme matériau absorbant dans les applications biomédicales. Cependant, si la cellulose a une grande affinité pour l'eau, elle retient peu de liquide dans son réseau interne.

Plusieurs voies sont possibles pour apporter une fonction additionnelle à la cellulose : modification de la structure fibreuse, traitement physique ou chimique par un apprêt spécifique, greffage chimique. Ces nouvelles fonctionnalités peuvent amener soit une protection contre les risques (fonction « anti »), soit un apport d'effets positifs (fonction « pro »). Ainsi, par l'apport de fonctions, la cellulose autrefois passive devient active.

Parmi les différentes techniques, c'est certainement le greffage qui permet le mieux de fonctionnaliser la cellulose. La méthode de greffage par copolymérisation a gagné une grande importance dans la modification des propriétés physiques et chimiques de la cellulose.

Récemment la fonctionnalisation des polymères pour un but antibactérien a gagné une grande importance. Particulièrement le greffage par copolymérisation de la cyclodextrine

sur les polymères est une méthode attractive pour fixer une variété de substances actives d'un côté et d'un autre côté pour exploiter la capacité d'inclusion de la cyclodextrine.

L'objectif principal de notre travail est de développer un biomatériau par la fonctionnalisation de la cellulose.

A cet effet, notre démarche a été orientée selon une double approche.

- La première concerne la fixation d'ammoniums quaternaires sur la cellulose par les techniques d'imprégnation en plein bain.

- Dans la seconde partie nous avons procédé à la modification chimique de la cellulose par greffage de la β -cyclodextrine traitée auparavant par le méthylol acrylamide. Dans la cavité de la cyclodextrine nous avons, par la suite, inclus une substance active hôte.

Enfin, tous les échantillons traités ont été caractérisés d'un point de vue morphologique, structure, comportement et activité biologique.

Ce mémoire est architecturé autour de trois chapitres principaux :

- Le premier est consacré à l'importance des polymères cellulosiques dans le domaine biomédical et à la revue des méthodes de fonctionnalisation de ces polymères.

- Le second chapitre décrit les mécanismes chimiques de la modification de la cellulose.

- Dans la troisième et dernière partie nous décrivons la procédure expérimentale de fonctionnalisation de la cellulose, et les différentes méthodes de sa caractérisation.

Les expérimentations ont été réalisées sur différents échantillons fibreux de cellulose native (coton), traitée (pâte fluff) et régénérée (viscose), pour l'imprégnation deux ammoniums quaternaires à chaîne alkyle différente ont été choisis. Pour le greffage nous avons préféré la β -cyclodextrine pour son affinité avec le méthylol acrylamide.

Chapitre I :

Plymères à activité biologique

THEORIE ET BIBLIOGRAPHIE

I.1. Introduction

Le développement des polymères depuis un siècle s'est fait grâce aux progrès de la chimie. La chimie apporte des fonctions nouvelles ou assemble différentes fonctions pour répondre à de nouveaux besoins de l'industrie dans les applications telles que : le sport, la sécurité en ambiance extrême, l'hygiène, la santé. En effet, les traitements chimiques et physico-chimiques confèrent aux matériaux polymériques les performances attendues pour le consommateur telles que : l'inertie à la réactivité chimique, le caractère hydrophile ou hydrophobe, la résistance mécanique en traction, l'élasticité, la résistance aux rayonnements divers, l'isolation ou la conduction électrique[1]. Récemment, l'essentiel des efforts de recherche a été réservé dans les essais pour rendre les polymères en des produits biocidales, et la plupart des efforts ont impliqué l'usage de l'enduction, le greffage, l'imprégnation, ou la technologie de mélange qui peut donner des propriétés antibactériennes ou au moins bactériostatiques[2].

L'usage des fibres en médecine et en chirurgie est connu depuis longtemps. Les systèmes fibreux ont trouvé une large gamme d'applications, par exemple les bandages, fils chirurgicaux, membranes semi-perméables, organes artificiels, les différents types d'implants, et plusieurs autres...[3,4].

Les fibres à activité biologique ou biologiquement actives sont produites par la modification des fibres chimiques ou naturelles avec des agents thérapeutiques soit en substrat polymère ou sur la surface de la fibre. Les fibres biologiquement actives appropriées à des applications biomédicales doivent être « biocompatibles », au moins à la surface. La modification proprement dite doit conduire à la formation des fibres avec des agents antibactériens, antifongiques, hémocoactive (affecter la coagulation de sang)[5,6]. Les fibres synthétiques sont d'un grand intérêt non seulement pour leur haute résistance chimique et mécanique, mais aussi pour leur facilité de contrôle en fabrication et en processus de stérilisation. Un grand nombre de modifications sur les fibres cellulosiques, acryliques, polyamide, polyester, polyoléfine ont été employées pour acquérir différentes propriétés biomédicales selon les besoins des systèmes biologiques [7].

I.2. Application des polymères cellulosiques modifiés dans le domaine médical

Les matériaux fibreux deviennent de plus en plus fonctionnels dans leurs applications techniques et les secteurs de la santé. Ils représentent près de 10% du volume mondial des polymères techniques qui sont employés dans le médical et la santé. Les produits biomédicaux à base de polymères fibreux sont partout et ils sont aujourd'hui, au même titre qu'un médicament, un moyen de guérir les malades et également un moyen de prévention [8]. Les polymères étant, intensivement appliqués dans la médecine et la biotechnologie, aussi bien que dans l'industrie alimentaire et en cosmétologie. Ces applications incluent les dispositifs chirurgicaux, les implants et matériaux de support (organes artificiels, prothèses et sutures), systèmes de libération de médicaments avec différentes voies d'administration et de conception, porteurs des enzymes immobilisées et des cellules, biodétecteurs, bioadhésifs, dispositifs oculaires, et matériaux pour des applications orthopédiques. Par conséquent, les propriétés biocidales doivent être une caractéristique nécessaire pour les polymères à usage médical [9].

L'utilisation des agents antibactériens et antifongicides pour la préservation des polymères et du papier commence au début des 1940; maintenant, les applications principales sont pour le traitement médical, l'hygiène, et l'esthétique [10].

Dans les dernières années, le développement des polymères antimicrobiens a attiré l'attention des chercheurs de manière significative [11-14].

Parmi les polymères les plus reconnus, la cellulose est la matière première organique la plus abondante dans la nature. Elle est la moins chère, biodégradable, renouvelable et qui possède plusieurs propriétés utiles. Mais pour quelques applications, la cellulose nécessite d'être modifiée pour adapter les standards des polymères synthétiques. La résistance à la chaleur, l'élasticité, la résistance à l'usage, la rétention d'eau et l'activité antibactérienne de la cellulose doivent être améliorées. En effet le coton est une matière cellulosique utilisée pour produire des polymères; il possède une structure formée d'unités monomériques de β -d-glucopyranose, liées à travers des liaisons 1,4- β glucosidiques [15,16].

Traditionnellement, le coton reste la fibre la plus utilisée dans les établissements de soins, auparavant c'est le coton 100% qui a été utilisé dans le bloc opératoire, notamment du fait de son excellent confort pour les usagers, sa bonne résistance mécanique et son pouvoir d'absorption des liquides. Cependant, les micro-organismes ainsi que les petites particules peuvent traverser facilement cette barrière dont les pores ont un diamètre d'environ 8 μ m, surtout lorsque le coton est mouillé ou trempé[12].

Les polymères sélectionnés en fonction de l'usage final (issues du bois), fibres de transformation (viscose), fibres synthétiques et mélanges peuvent recevoir certains traitements ou être associés à des compléments selon les qualités recherchées: l'hydrophilie ou hydrophobie ou perméabilité, traitements antibactériens, les divers champs sont encore conditionnés afin de tenir compte des différentes exigences inhérentes aux interventions chirurgicales.

I.3. Méthodes d'élaboration des polymères antibactériens

La fonctionnalisation des polymères est un traitement d'incorporation des nouveaux agents fonctionnels sur les fibres, qui peut être impliqué par modification chimique ou physique des polymères [17,18]. Le traitement antibactérien doit assimiler aux polymères la durabilité au lavage, compatibilité avec les processus chimiques (absorption, coloration,...), facile d'application, non détérioration de la fibre [19].

Il existe plusieurs méthodes pour protéger les matériaux polymères contre les micro-organismes et la prolifération des bactéries [20], dans cette partie, nous allons citer les différentes manières d'incorporation des facteurs antibactériens au polymère.

I.3.1. Méthode par dépôt

Les molécules antibactériennes sont juste déposées sur les fibres sans qu'aucun liant ne soit ajouté (Figure I.1). Le polymère est plongé dans une solution aqueuse contenant le principe actif et un tensio-actif servant d'agent mouillant. Cette méthode simple et efficace est d'usage limité car les structures ainsi préparées ne résistent pas au lavage, cette méthode convient donc généralement aux produits à usage unique.

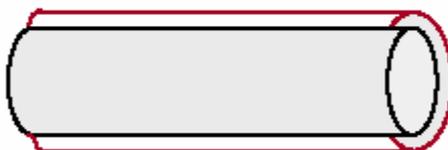


Figure I .1: Schéma d'un polymère imprégné d'agent antibactérien par dépôt [20]

Cependant, les molécules utilisées sont généralement des ammoniums quaternaires : qui possèdent une structure d'azote cationique et dont la formule générale est $R_4N^+X^-$. Dans la structure quaternaire, l'atome d'azote est lié de façon covalente avec quatre groupes et la charge positive est équilibrée par une autre négative.

Le pouvoir antibactérien des A. Q résulte de leur structure amphiphilique et des propriétés tensio-actives [21], l'action antimicrobienne est basée sur leur activité de dégradation de la membrane (cytoplasmique) des bactéries. Cette dégradation résulte dans la perte de la perméabilité de la membrane, qui peut, à des concentrations appropriées provoquer la destruction de la cellule bactérienne [22].

Les structures quaternaires sont efficaces sur les deux types de bactéries Gram positive et Gram négative, elles sont largement utilisées grâce à leurs propriétés non toxiques et non-irritantes[23,24], ainsi à leurs propriétés polycationiques poreuses et absorbantes[19]. L'efficacité de l'A.Q contre les micro-organismes est directement liée à sa surface de contact avec le milieu des micro-organismes [25,26] (FigureI.2).

Alkylammonium Cations (2/2)

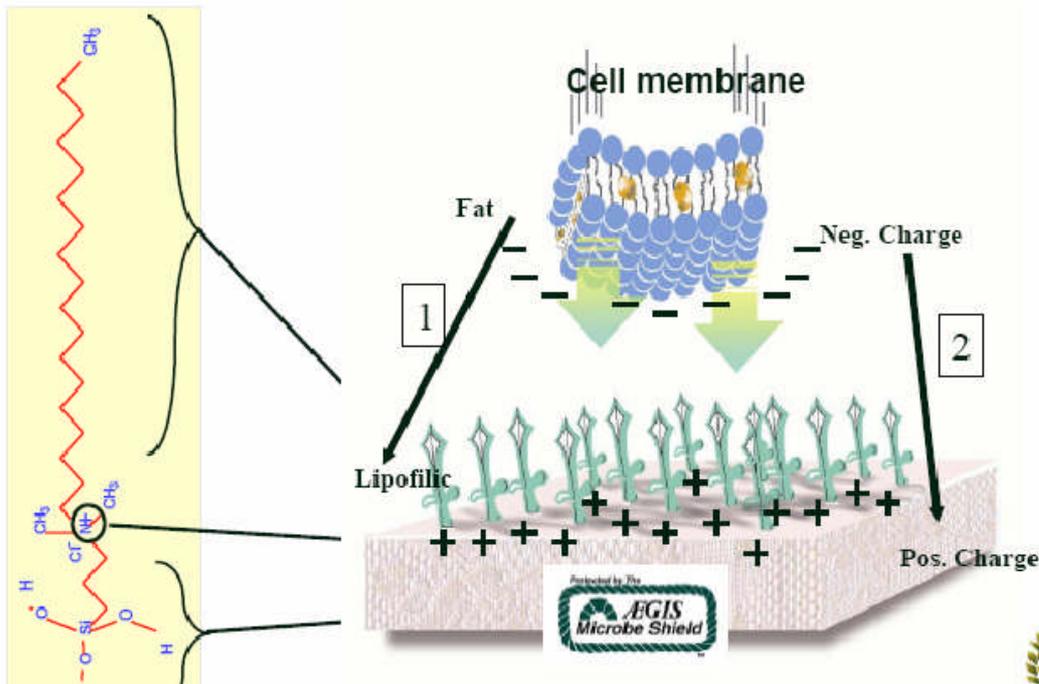
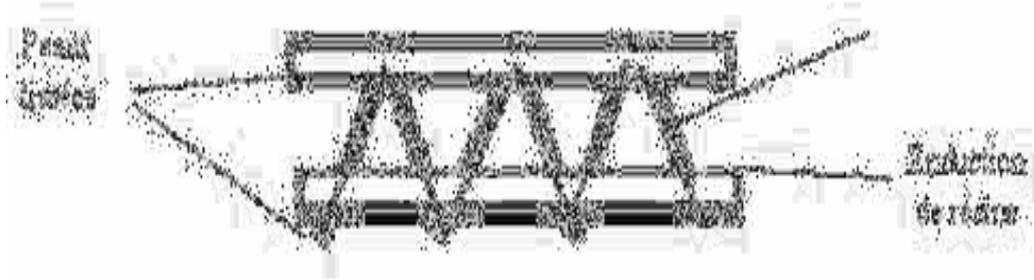


Figure I.2: Mécanisme d'action des ammoniums quaternaires sur les bactéries [27]

I.3.2. Méthode par apprêtage

Le polymère est plongé dans la même solution que précédemment mais contenant un liant permettant au principe actif de rester collé au polymère (FigureI.3). L'activité biologique résiste donc un peu mieux aux lavages (pas plus de 20 lavages). Ces polymères sont connus sous le nom de « polymères traités antibactériens ».



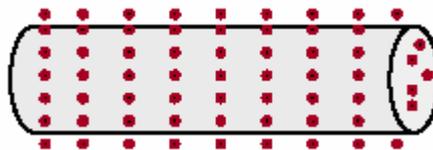
FigureI.3: Schéma d'un polymère imprégné par apprêtage [27]

I.3.3. Méthode par dissolution

L'antibactérien est mis en solution avec des granules de polymère fibreux avant le filage et tissage d'un polymère qui peut supporter environ 40 lavages.

I.3.4. Méthode par fusion

L'antibactérien est mélangé au polymère fibreux fondu à haute température (240°C). La masse fondue obtenue est filtrée sous pression et filée. Dans ces conditions, l'agent actif étant intimement piégé au sein de la fibre (FigureI.4), le polymère peut être lavé un très grand nombre de fois (jusqu'à 100 fois) sans perdre ses propriétés : c'est le cas des Zéolithes.



FigureI.4: Schéma d'un polymère fonctionnalisé par un agent antibactérien par fusion [27]

I.3.5. Méthode par micro-encapsulation

L'antibactérien est stocké dans des micro capsules elles-mêmes fixées au polymère par dépôt ou apprêtage (Figure I.5). La substance active diffuserait par la membrane poreuse des micro capsules ou les capsules éclatent sous une action mécanique et libèrent le principe actif (Figure I.6). Lorsque toutes les micro capsules sont vidées, le polymère n'a plus de propriétés antibactériennes [27]

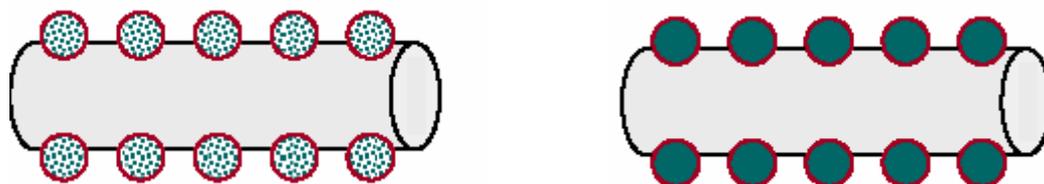
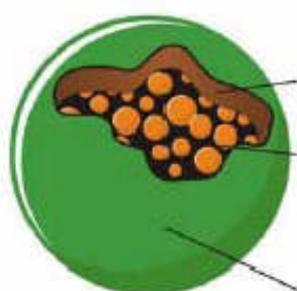
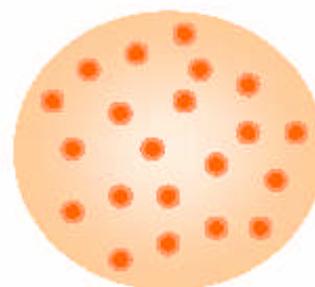


Figure I.5: Schéma d'un polymère avec des molécules actives fixées par micro-encapsulation ou microsphère [27]



Microcapsule



Microsphère

Figure I.6: Schéma général d'une micro capsule et une microsphère [27]

I.3.6. Méthode par greffage radiochimique

L'institut textile de France- Lyon développe une nouvelle génération de matériaux par greffage radiochimique [28]. Par greffage, il devient possible de conférer à un polymère, quelle que soit sa nature chimique, des propriétés originales et permanentes. Cette technologie ouvre la voie à une nouvelle génération de produits « grand public » ou à forte valeur ajoutée. Ce sont des produits hybrides, aux potentialités étendues (cellulose oléophile, bactéricide ou à propriétés complexant,...etc.).

Pour comprendre le concept de greffage, il faut savoir que tous les supports fibreux peuvent être activés, et modifiés de façon imperceptible, pour acquérir des propriétés qui ne se révèlent qu'à l'usage. Dans le schéma général, les propriétés acquises vont être apportées par la nature chimique des monomères utilisés, leur intensité sera définie, en première approximation, par le taux de greffage.

Un faisceau d'électron crée des radicaux libres à la surface des polymères actifs permettant de greffer des molécules organiques actives [27]. Des sites activés sont créés sur la matière polymérique par coupure de liaisons covalentes. Le greffage des molécules antiseptiques sur des fibres synthétiques crée des liaisons chimiques covalentes entre l'antiseptique et les fibres, de sorte que le biopolymère ainsi obtenu résiste à de nombreux lavages successifs.

Pour obtenir ce greffage, on expose les fibres à un faisceau d'électrons (a) qui engendre, sur les molécules constitutives des fibres (b), des radicaux libres. Quand on expose ces fibres activées à des monomères antimicrobiens, ces derniers se lient aux radicaux(c), et polymérisent: les polymères antimicrobiens greffés s'allongent progressivement (d) et sont solidement ancrés sur les polymères fibreux (Figure.I.7) [20].

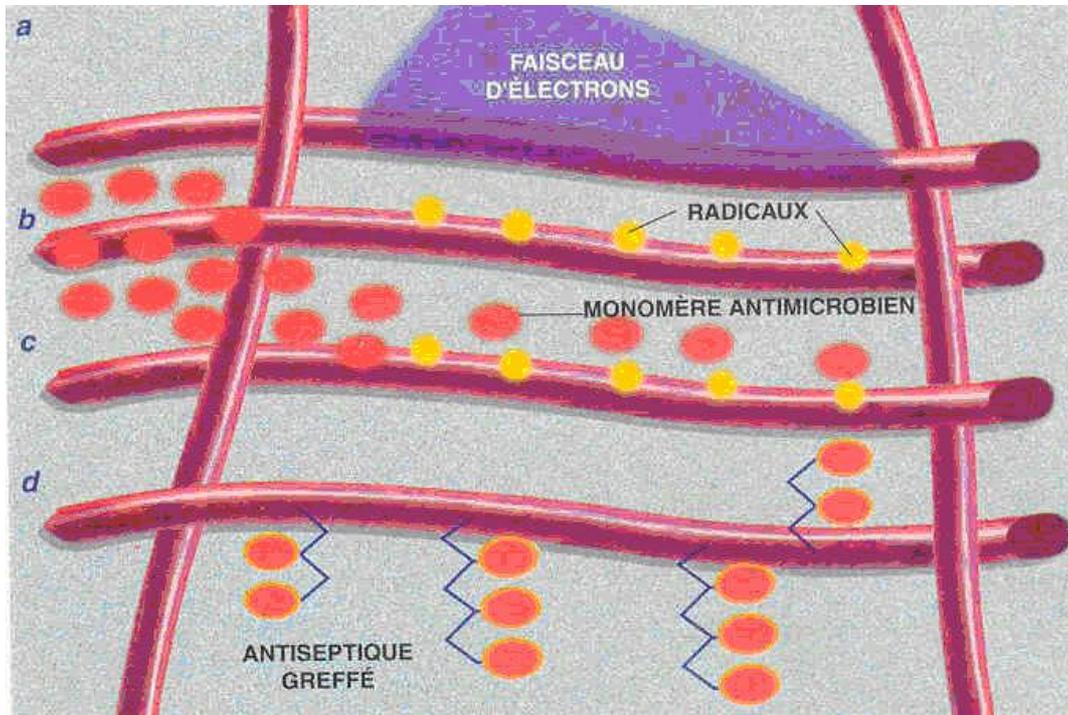


Figure I.7: Représentation schématique d'un greffage radiochimique sur un polymère synthétique [20]

C'est un nouveau pas en avant dans le domaine des polymères traditionnels et techniques. Les différents produits greffés à propriétés antiseptiques sont en cours d'industrialisation et cette méthode reste encore au stade expérimental [28].

I.3.7. Méthode par greffage chimique

La possibilité des traitements de greffage performants dans les tissus est très importante et quelques données sont déjà disponibles [29,30]. Cette voie va assurer moins de dégât sur la force des tissus et un haut niveau de traitement de surface [31]. Des systèmes d'oxydation créent des liaisons covalentes entre les groupements réactifs du polymère et les molécules actives [27] (FigureI.8).



FigureI.8: Schéma d'un polymère greffe chimiquement avec un antibactérien [27]

Cependant, la plupart des modifications chimiques de la cellulose qui ont réussi étaient réalisées par le greffage chimique ou les modifications chimiques des groupes hydroxyles sur le polymère. Beaucoup d'autres polymères, particulièrement les polymères synthétiques, manquent de tel groupes réactifs ou sites sur leurs chaîne polymériques et donc sont difficiles à être modifiés chimiquement par des agents fonctionnels [32]. Cette méthode est aussi en expérimentation.

- La Figure I.9 représente un schéma général des différentes méthodes de fonctionnalisation antibactérienne d'un polymère.

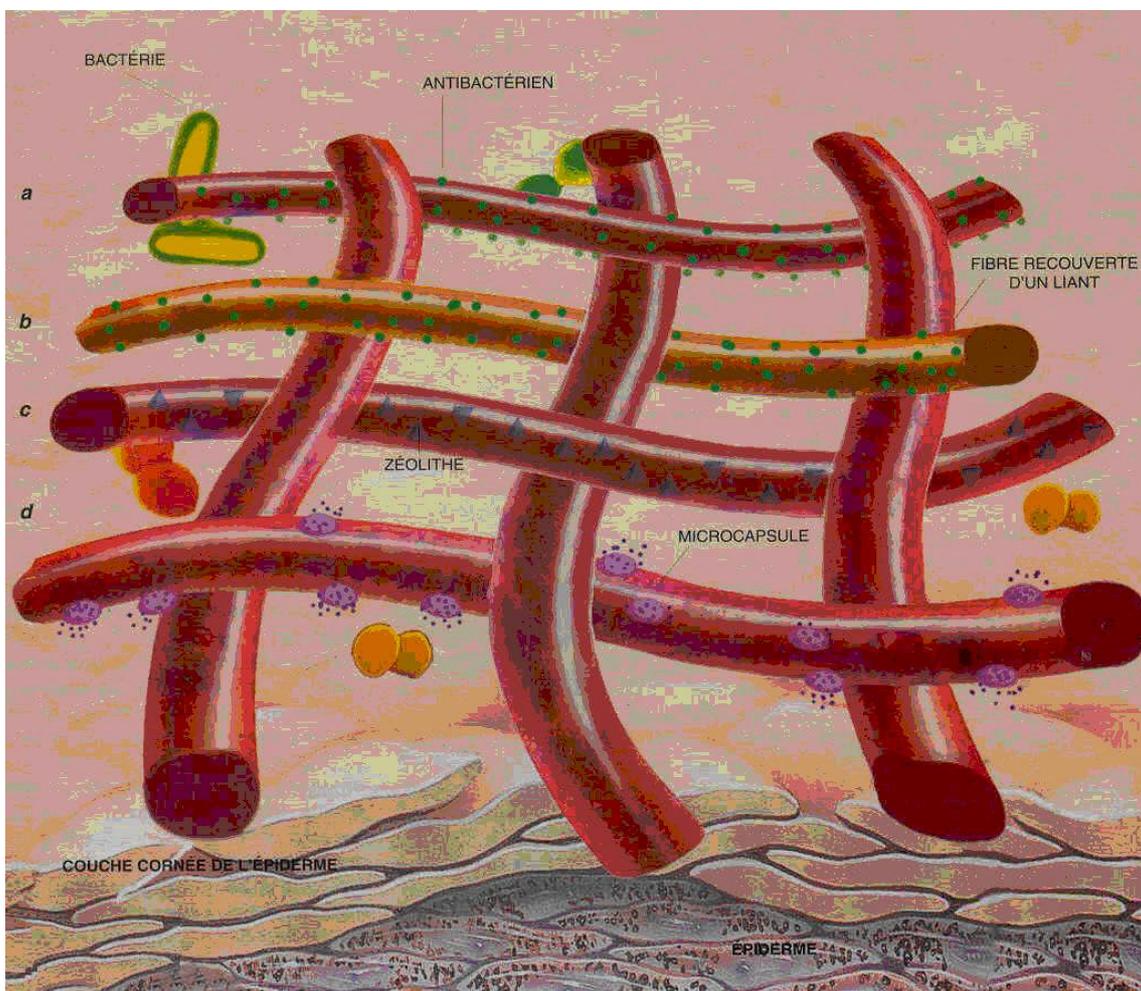


Figure I.9: Schéma représentatif des procédés de fixation polymère- antibactérien [20]

I.3.8. Méthode par inclusion des molécules actives

Le principe de développement des polymères fonctionnels est basé sur la fixation permanente des composés supramoléculaires sur la surface des polymères [33]. Ces composés sont des ligands avec une structure spécifique tridimensionnelle permettant l'inclusion de certaines molécules chimiques.

Le processus moléculaire d'identification entre ligands (hôte) et le composé complexe (inclus) qui dans certains aspects ressemble à la relation enzyme- substrat [34].

Les cyclodextrines (CD) sont des oligosaccharides cycliques issus de la dégradation enzymatique de l'amidon [35], ils ont été isolés la première fois de l'amidon par Villiers en

1891[36]. Les trois types de CD les plus couramment rencontrés sont l' α , la β et la γ CD, qui sont constituées respectivement de 6, 7, et 8 unités D-glucopyranosique, liées par des liaisons type α -(1,4) [37] (Figure I.10).

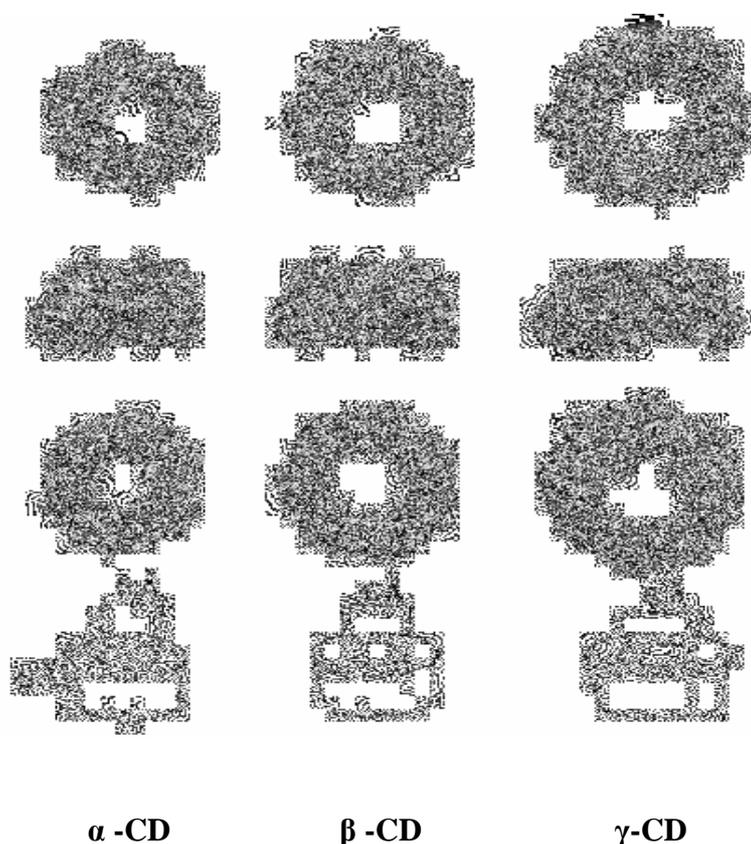
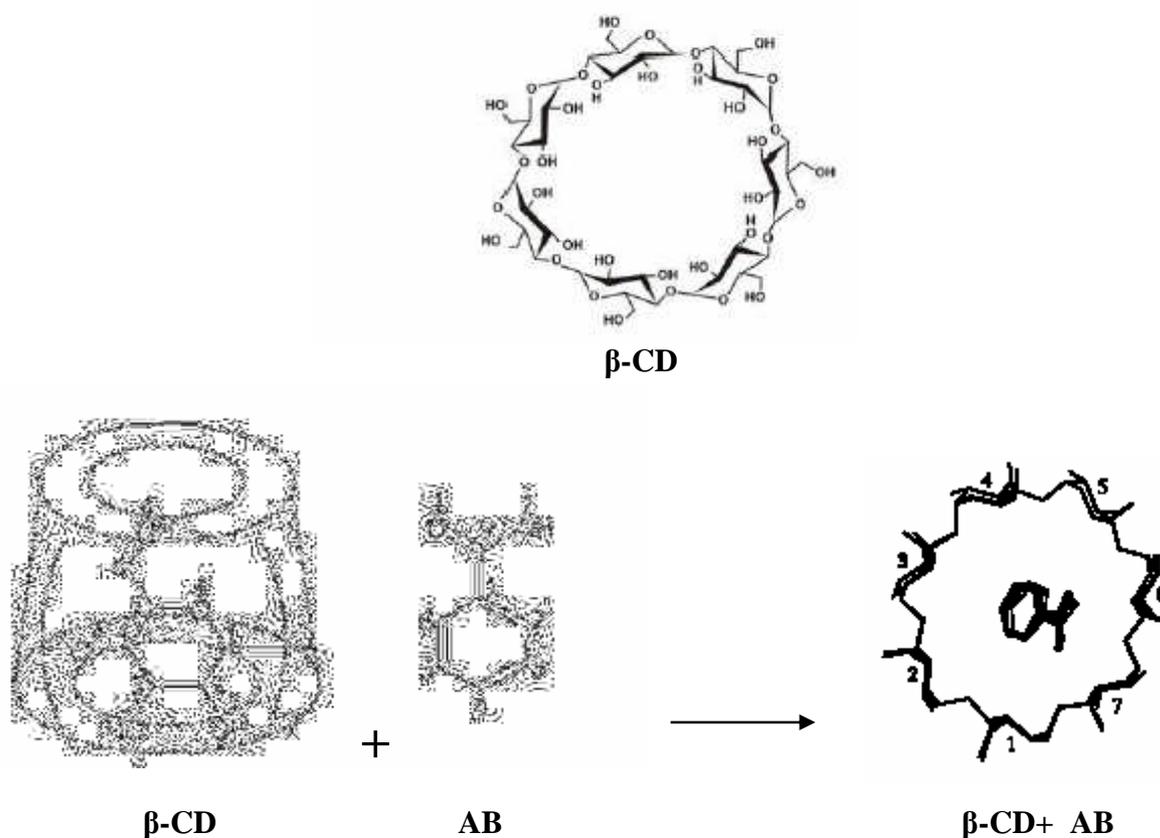


Figure I .10: Structures tridimensionnelles des cyclodextrines naturelles (α , β , et γ -CD de gauche à droite), avec de haut en bas: une vue de la face des hydroxyles secondaires (« grand côté »), une vue latérale et, une vue de la face des hydroxyles primaires (« petit côté »). En bas, les dimensions respectives des CD obtenues d'après les données cristallographiques [37].

Elles ont un grand intérêt grâce à leur capacité unique de former des composés d'inclusion cristalline (ICs) avec les petites molécules [38] tel l'acide benzoïque (AB) qui peut former des complexes avec les: α et β – CD [39] (Figure I.11). L'inclusion dans les cyclodextrines est également possible avec les polymères [40,41]. Grâce à la nature apolaire de leur cavité, les cyclodextrines facilitent l'inclusion des composés polaires et non polaires [42].



FigureI.11: Inclusion de l'acide benzoïque dans la cavité de la β -CD [39]

Des études ont permis de montrer que l'extérieur de la cyclodextrine recouvert par les fonctions hydroxyles des unités glucose, tandis que les atomes de carbone et d'hydrogène tapissent l'intérieur de la cavité. La structure des cyclodextrines, alliée à l'orientation particulière adaptée par les diverses fonctions hydroxyles des unités glucopyranose, donne aux CD leur caractère amphiphile caractéristique, dû à un extérieur relativement hydrophile (surface de contact avec le solvant) et à un cœur relativement hydrophobe (surface de contact avec la molécule hôte) [37] (FigureI.12).

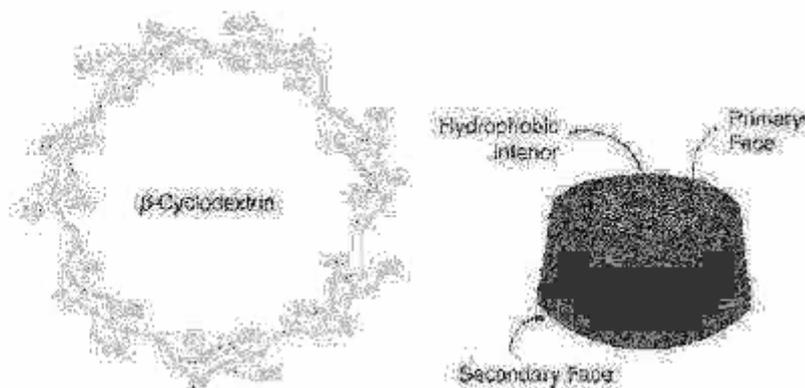


Figure I.12: Structure chimique de la β -Cyclodextrine [39]

I.3.8.1. Caractéristiques physiques et chimiques des cyclodextrines

Le tableau ci-dessous représente quelques propriétés des trois types de cyclodextrines

Tableau I.1 : Propriétés physiques et chimiques des cyclodextrines [37]

Propriétés	α -CD	β -CD	γ -CD
Nombre d'unité glucose	6	7	8
M (g/mole)	972	1135	1297
Formule brute	$C_{36}H_{60}O_{30}$	$C_{42}H_{70}O_{35}$	$C_{48}H_{80}O_{40}$
Solubilité dans l'eau à 298K (g/l)	145	18 5	232
Volume approximatif de la cavité (10^6 pm^3)	174	262	427

Le premier brevet concernant l'application des cyclodextrines pour la mise en forme d'un composé à activité biologique a été déposée en 1953 [43].

A partir de ce moment, on observe une recrudescence de l'étude des cyclodextrines, tant du point de vue de leur fabrication industrielle, que de l'exploitation de leurs propriétés, de leurs modifications chimiques ou bien encore, de leurs domaines d'application [44].

Les cyclodextrines (CD) sont bien connues dans la chimie supramoléculaire comme molécules hôtes capables d'inclure avec un degré de sélectivité une large gamme de molécules, par des interactions non covalentes dans leur cavité hydrophobe (Figure I.13) et par conséquent former des complexes d'inclusion avec plusieurs types des molécules, fixées partiellement ou complètement dans leur cavité comme montré par des résultats de cristallographie. Les propriétés bénéfiques des CD ont permis de les appliquer dans les industries: agroalimentaires ou pharmaceutiques [45]. Cependant, la géométrie d'inclusion et la stœchiométrie des complexes sont différentes d'un hôte à l'autre [46].

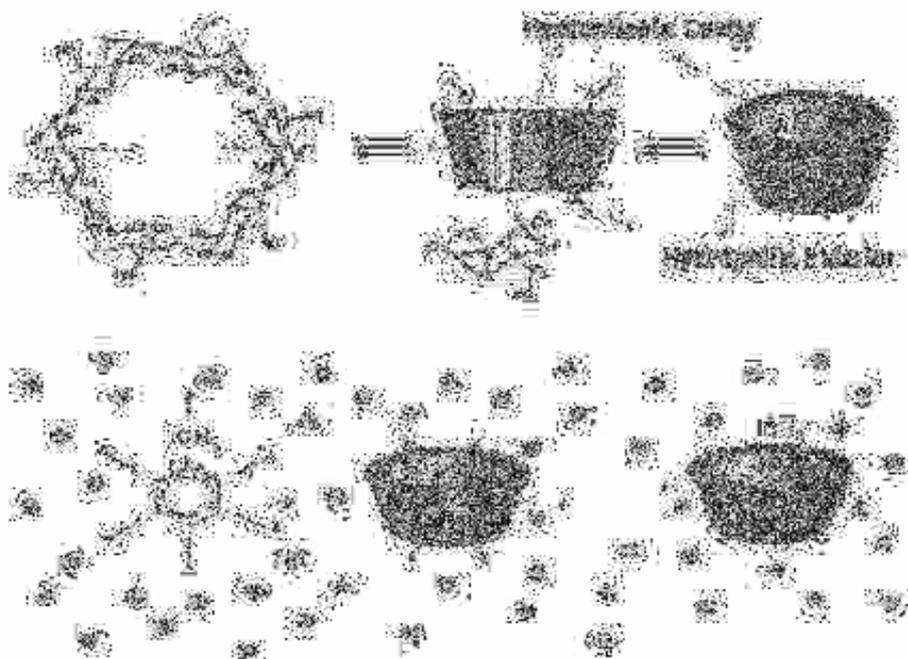


Figure I.13: Structure des cyclodextrines et formation d'un complexe d'inclusion [44]

La grande capacité des CD d'inclusion des molécules hydrophobes peut être utilisée dans la modification des polymères. Ainsi, plusieurs articles relèvent les applications de CD pour les modifications antibactériennes, et dans la teinture des polymères à travers la formation des liaisons chimiques avec différentes fibres [47-50].

I.3.8.2. Fixation des cyclodextrines sur les polymères

Plusieurs modifications des cyclodextrines sont possibles. Les dérivés peuvent être réactifs (comme la cyclodextrine avec le groupe monochlorotriazinyl (MCT), plus hydrophilie (au moyen des groupes hydrophiles, tel que les groupes hydroxypropyl et

hydroxy éthyle), moins hydrophilie (au moyen des groupes lipophiles tel que éthylhexyl glycidyl) ou ionique (au moyen des groupes ioniques, tel que hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride).

Les cyclodextrines ont été immobilisées sur les tissus de polymères avec succès. Il existe un grand nombre de moyens de lier la molécule au polymère, ces moyens sont classés en deux principales catégories:

- Fixation physique:

L'exemple spécifique, qui peut être considéré est la captation puis l'attachement, quand la cyclodextrine est piégée dans la fibre. Ceci peut être réalisé seulement quand les fibres sont fabriquées par fusion ou filage en solution exemple: le polyamide.

Les cyclodextrines migrent à la surface des fibres et devient accessibles aux molécules actives.

Le deuxième exemple concerne les dérivés cyclodextrine nommés groupes d'ancrage, sont capables de pénétrer dans les polymères fibreux quand ces derniers sont dans leur état amorphe. Ces groupes sont principalement hydrophobes, tels: les groupes alkyl ou aryle, la surface extérieure hydrophile de la cyclodextrine va favoriser une pénétration complète dans la fibre; donc, la cavité fonctionnelle devient accessible sur la surface fibreuse. A une température inférieure à T_g , les polymères fibreux sont restreints dans leur mouvement et les groupes d'ancrage sont captés, les cyclodextrines sont donc fixées.

Lorsque les dérivés cyclodextrine sont ioniques, la fixation avec le polymère doit être basée sur les interactions électroniques. L'exemple spécifique est l'interaction de HPTMAC- β - cyclodextrine avec les fibres de poly acrylonitrile.

- Fixation chimique:

La fixation chimique des cyclodextrines peut être réalisée par réaction des groupes fonctionnels du polymère fibreux (hydroxyle, carboxyle, amide ou autre groupe acide ou base) avec les groupes fonctionnels dans la cyclodextrine (hydroxyles). Les dérivés cyclodextrines peuvent avoir d'autres groupes fonctionnels, tel que MCT, qui réagit à travers la substitution de l'atome de chlore par le groupe négatif du polymère. Une autre fixation comparable utilise une troisième molécule comme un intermédiaire entre la fibre et la cyclodextrine, par exemple: au cours de la polymérisation les composés d'un

polymère réagissent avec les deux groupes: hydroxyles des cyclodextrines et fonctionnels du polymère fibreux tel le groupe hydroxyle de la cellulose [51].

I.4. Quelques molécules antibactériennes

Les molécules antibactériennes capables d'être intégrées à des polymères sont maintenant très nombreuses: le tableau I.2 montre les molécules les plus utilisées dans ce domaine. Ces molécules revendiquent également des propriétés antifongiques [27].

Tableau I .2: Principaux antibactériens utilisés dans les polymères [27]

Principaux antibactériens utilisés dans les polymères
Triclosan et dérivés
Zéolithes (aluminosilicates)
Ag ⁺ Cu, Ag ⁺ Zn
Ammoniums quaternaires
Poudres minérales Ag et Cu
Dérives de l'arsenic
Phénols
Phenylphenol, l'acide benzoïque
Sulfure de Cu
Peroxyde de Magnésium
Chitosan
Chloramine
Oxyde de Zinc
Ions Ag (support céramique)
Polyéthylène glycol
2-pyridine et thiol
N-Halamine

I.5. Conclusion

En conclusion de ce chapitre, l'usage de l'une des méthodes de préparation des polymères antibactériens dépend de type de l'agent antibactérien désiré dans la

fonctionnalisation des polymères, ainsi que, du domaine d'application ; les effets antibactériens dépendent de l'hydrophobicité moléculaire, de la capacité d'absorption, et de la surface active, et de la densité électronique.

Chapitre II :

Mécanisme chimique

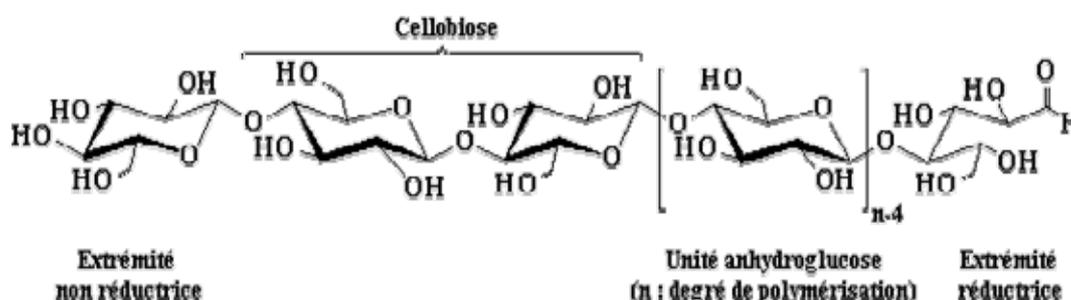
De modification de la cellulose

MECANISME DE MODIFICATION DE LA CELLULOSE

La cellulose est le constituant le plus abondant des parois des cellules du bois. En effet, ce polymère de glucose constitué la structure principale de nombreux végétaux. La teneur varie selon l'espèce végétale, d'environ 40% dans le bois à 95-99% dans les fibres de coton.

II.1. Structure et propriétés de la cellulose

La cellulose est une macromolécule à très longue chaîne stéréorégulière et appartient à la famille des β -D-glucanes. Elle est constituée exclusivement d'unités β -D-glucose reliées entre elles par des liaisons de types $\beta(1-4)$. L'unité répétitive, composée de l'association de deux glucoses, est appelée cellobiose (FigureII.1)



FigureII.1: Représentation de la chaîne de cellulose [52]

L'extrémité réductrice du polymère correspond à l'unité glucose dont l'hydroxyle en position anomérique est libre. La forme hémiacétale est en équilibre avec la forme aldéhyde réductrice minoritaire.

L'extrémité non réductrice est nommée ainsi car le groupement hydroxyle anomérique est engagé dans une liaison osidique. Le nombre de maillons glucose, ou degré de polymérisation (DP), varie selon l'espèce végétale.

La diffraction des rayons X par des monocristaux de cellulose a permis d'établir que deux motifs β -D-glucopyranosyles adjacents ne sont pas dans le même plan moyen. Ceci est dû aux liaisons hydrogène intramoléculaires entre l'oxygène hétérocyclique et l'hydrogène du groupement hydroxyle en position 3' (FigureII.2).

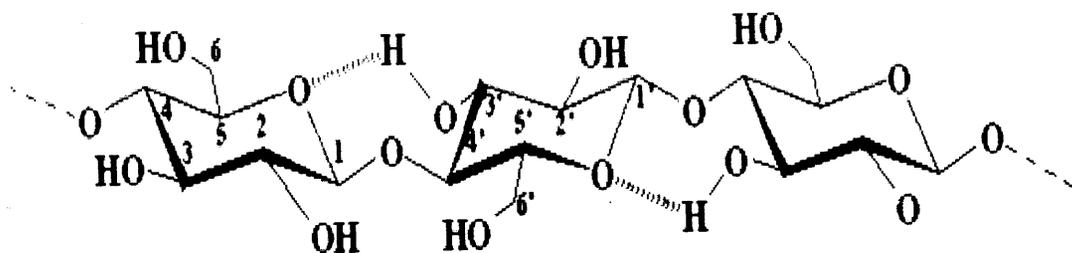


Figure II.2: Liaison hydrogène O-H-3' intramolécule [52]

Toutes ces contraintes font de la cellulose une macromolécule fibrillaire et partiellement cristalline (Figure II.3).

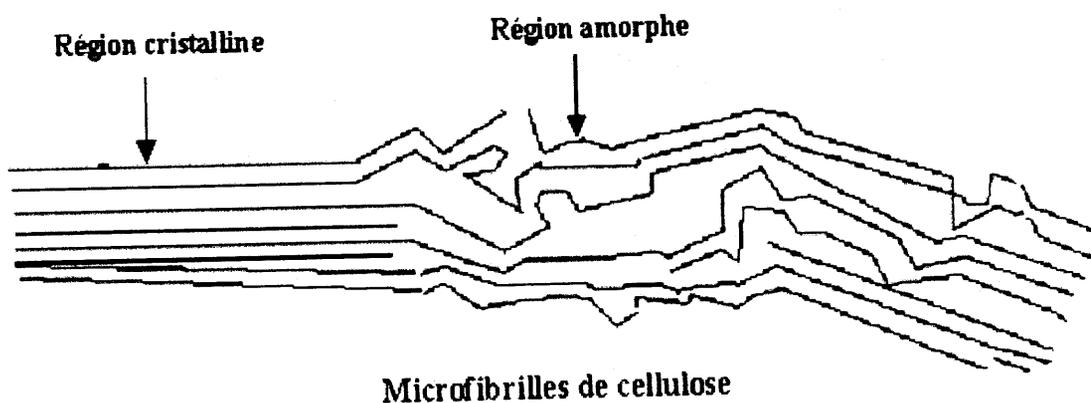


Figure II.3: Représentation des micro fibrilles constituant la fibre de cellulose [52]

Les micros fibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines parfaitement ordonnées et de zones amorphes, au contraire, totalement désordonnés.

- Les différentes morphologies de la cellulose

La cellulose native se trouve sous la forme I, c'est-à-dire sous la forme du mélange des celluloses I α et I β . La cellulose II est obtenue de deux manière irréversibles à partir de la cellulose native par deux procédés distincts :

- La mercerisage est un procédé qui a lieu lors de l'immersion de la cellulose native dans une solution aqueuse concentrée de soude à 18%.
- La régénération consiste en la destruction du xanthate de cellulose.

Nous allons, dans le prochain paragraphe, explorer les différences les plus importantes entre les deux polymorphes majeurs de la cellulose : les celluloses I et II. La cellulose II peut être obtenue à partir de la cellulose I par action d'une solution de soude concentrée. Il est possible de schématiser la transition entre deux formes par le changement d'orientation de la chaîne du polymère (Figure II.4).

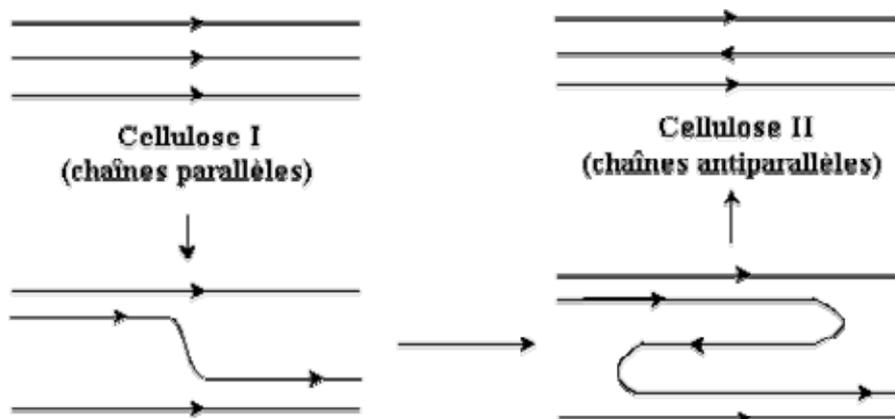


Figure II.4: Représentation schématique des étapes successives de la transformation de la cellulose I parallèle en cellulose II antiparallèle [52]

Les formes I et II sont des états cristallins différenciés par l'orientation de l'empilement des chaînes. Des études aux rayons X ont montré que la cellulose I est constituée d'enchaînement parallèles alors que la cellulose II consiste en l'enchaînements antiparallèles des chaînes glucosidiques.

Le nombre de liaisons hydrogène inter chaînes dépend du positionnement des chaînes entre elles (Figure II.5)

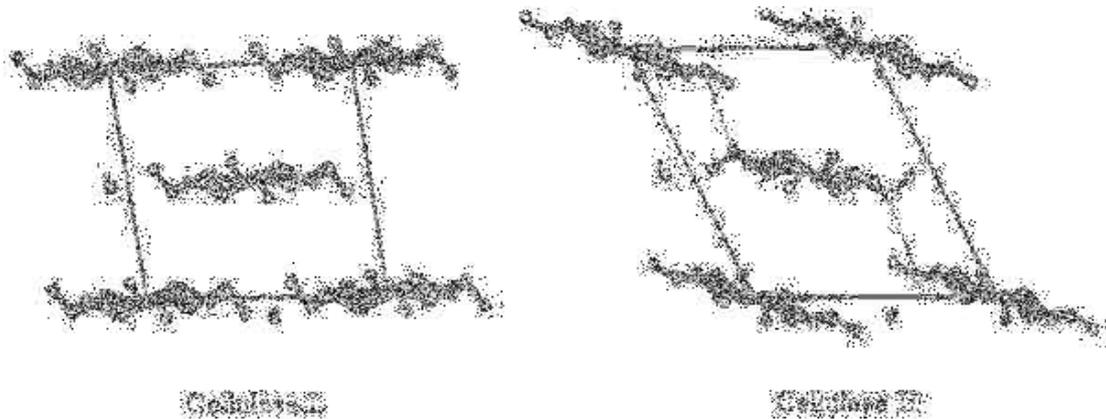


Figure II.5: Projection des chaînes des celluloses I et II dans le plan ab [52]

La structure antiparallèle présente les caractéristiques idéales du point de vue des liaisons hydrogènes entre les chaînes.

En effet, dans la structure de la cellulose I, les chaînes ne sont reliées que par des liaisons hydrogène (OH du C₆ et O du C₃) selon l'axe a' et forment des feuillets, la cohésion entre ces feuillets n'étant assurée que par des interactions de type de Van der Waals, du fait de leur décalage selon l'axe b (Figure II.6).

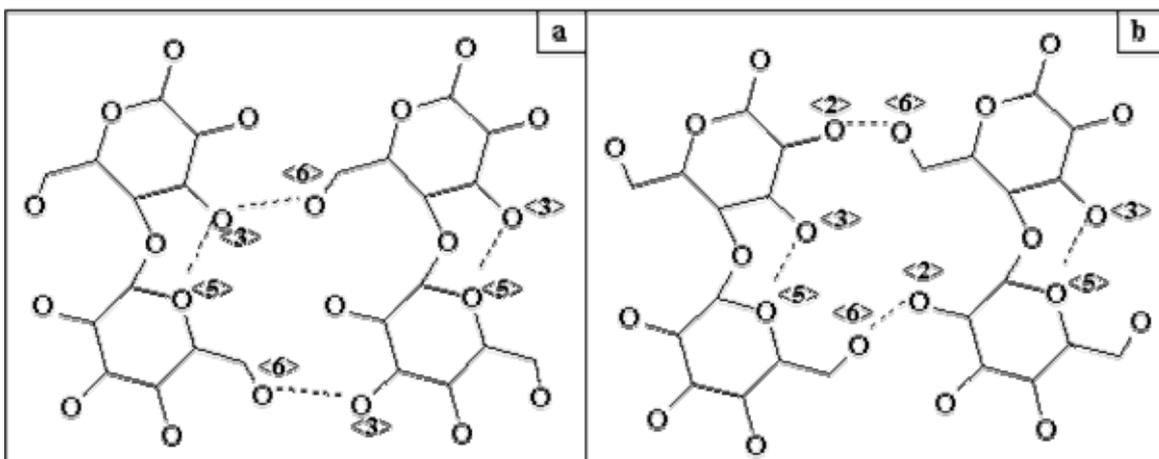


Figure II.6: Position des liaisons hydrogène dans la cellulose I (a) et dans la cellulose II (b)

[52]

Au contraire, dans la cellulose II, les chaînes sont liées selon l'axe a par des liaisons hydrogène (OH du C₆ et O du C₂). De plus, selon l'axe b, les chaînes constitutives des feuillets étant antiparallèles, la cohésion entre ces feuillets est assurée par des liaisons hydrogènes de type (OH du C₂ et O du C₂) (Figure II.5) [52].

II.2. Modifications chimiques de la cellulose

Les modifications de la cellulose les plus fréquemment rencontrées sont l'estérification et l'éthérisation des groupements hydroxyles de la cellulose. De nombreux dérivés cellulosiques hydrosolubles ou solubles dans des solvants organiques sont préparés par ces méthodes chimiques de modification. Il existe cependant d'autres types de transformation, tels que la déoxyhalogénéation et l'oxydation.

Il est possible d'effectuer sur la cellulose toutes les modifications applicables aux alcools primaires (C₆) et secondaires (C₂, C₃), aux liaisons éthers (liaisons β(1-4)) et à un moindre niveau, aux fonctions aldéhydes.

Ces différentes réactions peuvent être classées en deux catégories, selon les modifications apportées au polymère.

- Modifications du squelette lui-même (oxydation de la liaison glycol, oxydation de la fonction alcool primaire)
- Modifications des groupements hydroxyles [53].

II.2.1. Modification du squelette de la cellulose :

La cellulose peut être considérée comme un poly triol, possédant une fonction alcool primaire et deux hydroxyles secondaires contigus. L'hydroxyle primaire, présent sur le carbone C₆ du squelette cellulosique, peut être transformé en acide carboxylique par action d'un agent oxydant. D'autres types d'oxydation peuvent avoir lieu au niveau des hydroxyles secondaires. L'une d'entre elles permet la déstructuration de la cellulose par rupture de la liaison (C₂ - C₃) et oxydation des alcools en aldéhydes. Celle-ci est réalisée en présence de periodate de sodium (NaIO₄) et est appelée oxydation périodique. Ce type de coupure oxydative peut également être réalisé par action, sur la cellulose, du nitrate d'ammonium cérique (CAN) qui va, comme dans le cas du periodate de sodium, entraîner la rupture de la liaison C₂ - C₃ pour former une fonction aldéhyde et une fonction radicalaire sur un carbone portant un groupement hydroxyle (Figure II.7).

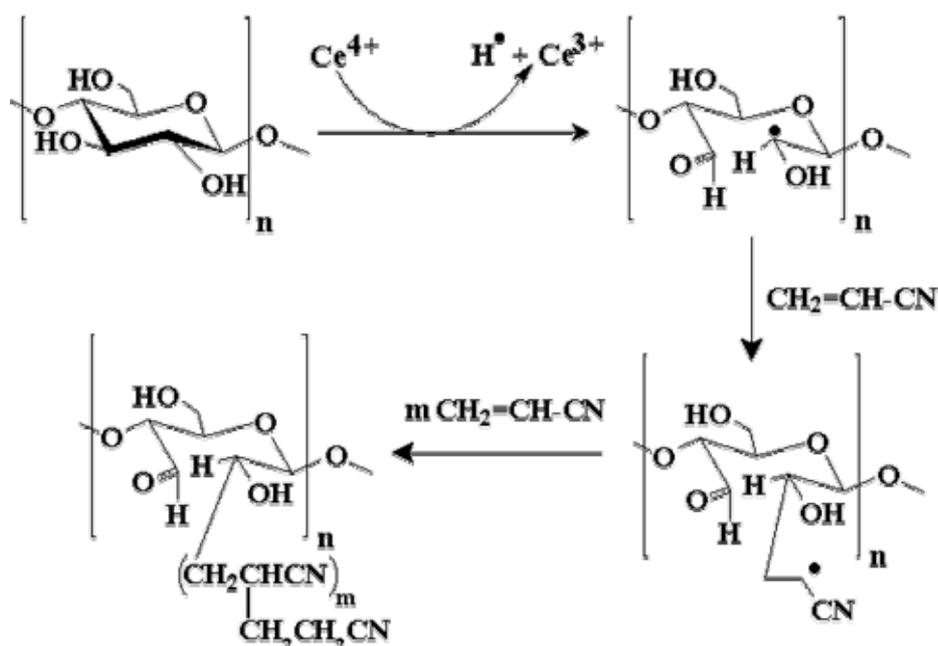


Figure II.7: Oxydation de cellulose par le nitrate d'ammonium cérique [52]

Ce composé est ensuite greffé par l'acrylonitrile qui, après polymérisation, conduit à la formation d'un copolymère greffé: cellulose/poly acrylonitrile. Les fonctions hydroxyles en position 2 et 3 peuvent aussi être transformées en cétones [54-56].

II.2.2. Modification des groupes hydroxyles de la cellulose

II.2.2.1. Les désoxy- substitutions

Les réactions de désoxy-substitutions les plus courantes sont les désoxyhalogenations et la synthèse d'aminocellulose.

- La désoxyhalogenation

Les dérivés halogènes peuvent être la matière première de réactions de substitutions pour fonctionnaliser la cellulose. Cette réaction a préférentiellement lieu sur le carbone 6, puis sur la position 3. La disubstitution peut être réalisée par action, en phase homogène du chlorure de sulfuryl ou du mélange tribromoimidazole/ triphenylphosphine sur la cellulose.

- L'amination

Tiller et coll. ont réalisé l'amination de la cellulose après protection des positions 2 et 3, et tosylation de la position 6. Cette position 6 est substituée par une diamine en milieu basique pour donner un composé cellulosique amine. La chaîne fixée est dans ce cas, une

longue chaîne aminée en position terminale ou une polyamine aromatique. Ces amino celluloses ont été synthétisées pour servir de support pour l'immobilisation d'enzymes utilisées comme capteurs biologiques.

II.2.2.2. Ethers de cellulose et analogues

La cellulose peut être étherifié par les halogénures. Dans la plupart des cas, les chaînes greffées sont elles-mêmes fonctionnalisées par des fonctions carboxyliques (carboxyméthylcellulose (CMC)), ou des groupements hydroxyles (hydroxypropylcellulose (HPC), hydroxyéthylcellulose (HEC)).

La carboxyméthylation de cellulose est réalisée par action de l'acide monochloro-acétique sur la cellulose en présence d'une base. Cette CMC peut être ensuite modifiée par amidation de la fonction carboxylique par une amine à longue chaîne (en phase homogène). Le produit ainsi obtenu est un polymère ayant des propriétés hydrophobes.

De plus, les celluloses partiellement étherifiées (HPC, HEC et CMC), sont solubles dans l'eau et les hydroxyles libres peuvent être substitués par réaction d'halogénures d'alkyle ou d'époxydes à longue chaîne pour donner des polymères cellulosiques hydrosolubles.

II.2.2.3. Esters de cellulose et analogues

Les esters inorganiques de cellulose représentent une grande famille de dérivés de la cellulose. Ces esters de cellulose peuvent être synthétisés, par exemple par réactions de phosphorylation ou de sulfatation.

Les produits obtenus sont des agents potentiellement anticoagulants ou ayant des bonnes propriétés filmogènes exemple: tosylcelluloses. Enfin, notons la possibilité de synthèse de nitrate de cellulose, utilisés notamment en tant que vernis à bois.

La synthèse de carbamates tient aussi une part importante dans le cadre des modifications de cellulose Williamson et al. a synthétisé des carbamates aromatiques de cellulose par action d'un isocyanate sur la cellulose en présence de pyridine et en phase homogène. Ces carbamates de celluloses sont le plus souvent utilisés comme phase stationnaire chirale pour la séparation d'énantiomères en chromatographie liquide [52].

II.3. Différentes voies chimiques

On peut distinguer deux catégories : les processus radicalaires et les ioniques.

Suivant les processus radicalaires, il est possible de créer des radicaux sur le polymère tronçonné par plusieurs méthodes : par transfert, par action de système Redox et enfin en formant des dérivés générateurs de radicaux.

Le principe de formation de radicaux par les systèmes Redox réside dans l'interaction des hydroxyles de la cellulose avec les couples Redox. Parmi ces systèmes qui nous intéressent c'est l'action des ions cériques. Ce procédé ayant connu de nombreuses applications étendues à tout le domaine cellulosique.

Il semble que le greffage ne se produise que dans les zones très accessibles et que le domaine cristallin ne soit ni affecté, ni modifié. Cette méthode peut être utilisée en phase liquide ou en phase vapeur [57].

- Quand les sels cériques, tel que le nitrate d'ammonium cérique $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]$, sont utilisés pour initier un greffage par copolymérisation sur la cellulose, il est proposé que le complexe cellulose-ion cérique est initialement formé comme résultat d'un seul transfert d'électron. Puis l'ion cérique est réduit en ion cérique, et un radical libre est créé sur le squelette cellulosique, comme indiqué sur la Figure II.8.

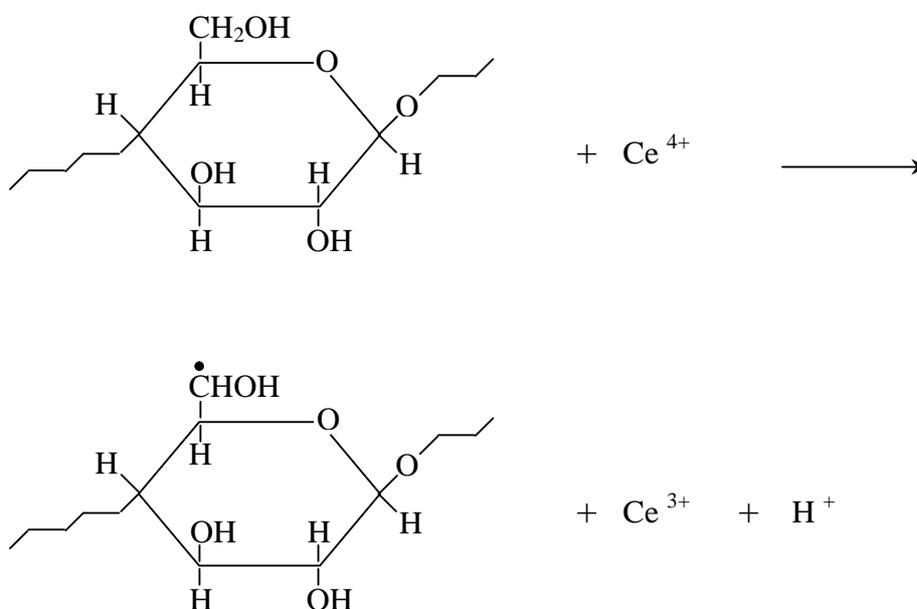


Figure II.8: Création d'un radical libre sur le squelette cellulosique [57]

Le site radical sur la cellulose peut initier la copolymérisation greffée du monomère vinyle polaire, qui est présente dans la réaction de mélange (Figure II.9).

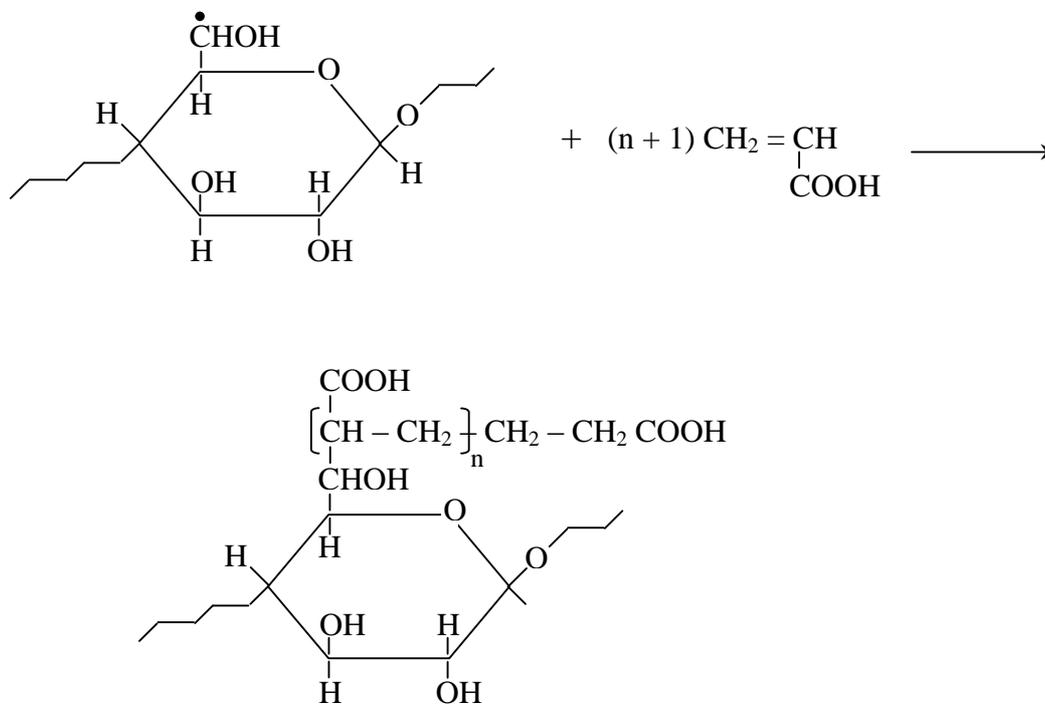


Figure II.9: Copolymérisation de la cellulose par un monomère vinyle[57]

Comme indiqué en Figure II.10, la formation d'un radical oxygène au groupe méthyle primaire de squelette cellulose est ainsi possible.

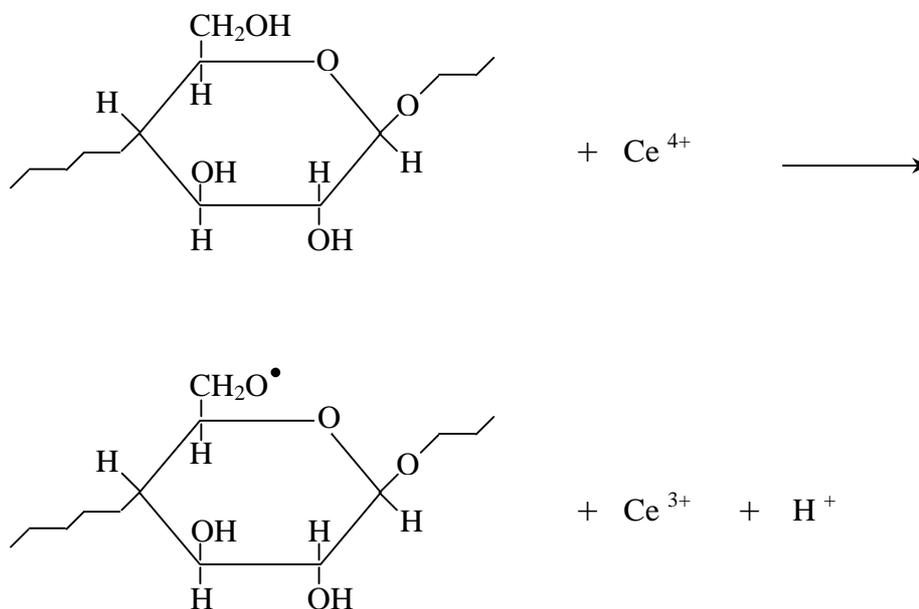
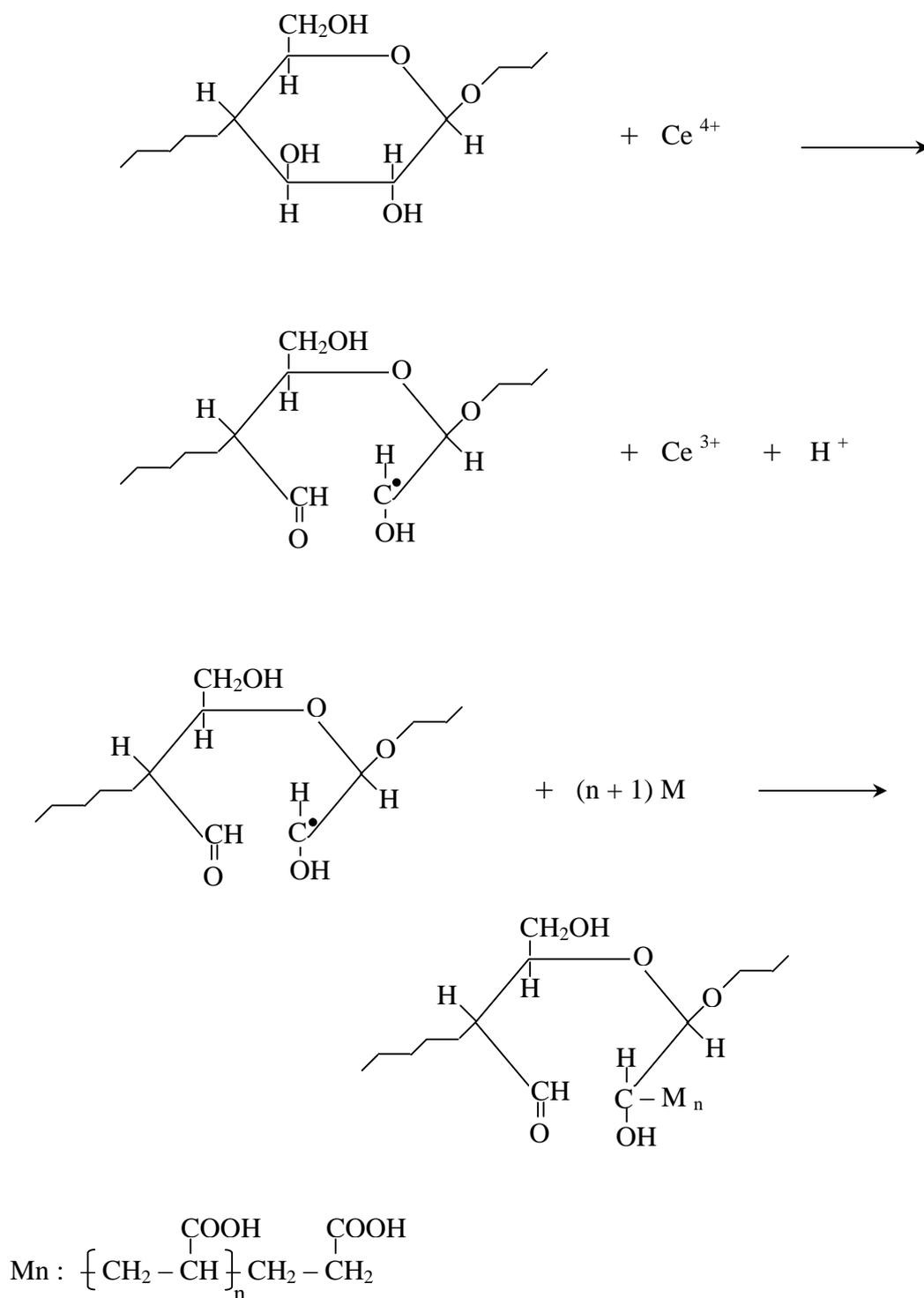


Figure II.10: Formation d'un radical oxygène en groupe méthyle primaire[57]

Un autre site de greffage subséquent propose l'oxydation de l'unité anhydroglucose, comme indiquer en FigureII.11:



FigureII.11: Greffage par oxydation de l'unité anhydroglucose[57]

Le mécanisme d'initiation suivant a ainsi été proposé, cause la formation des copolymères en bloc, comme indiquer en Figure II.12.

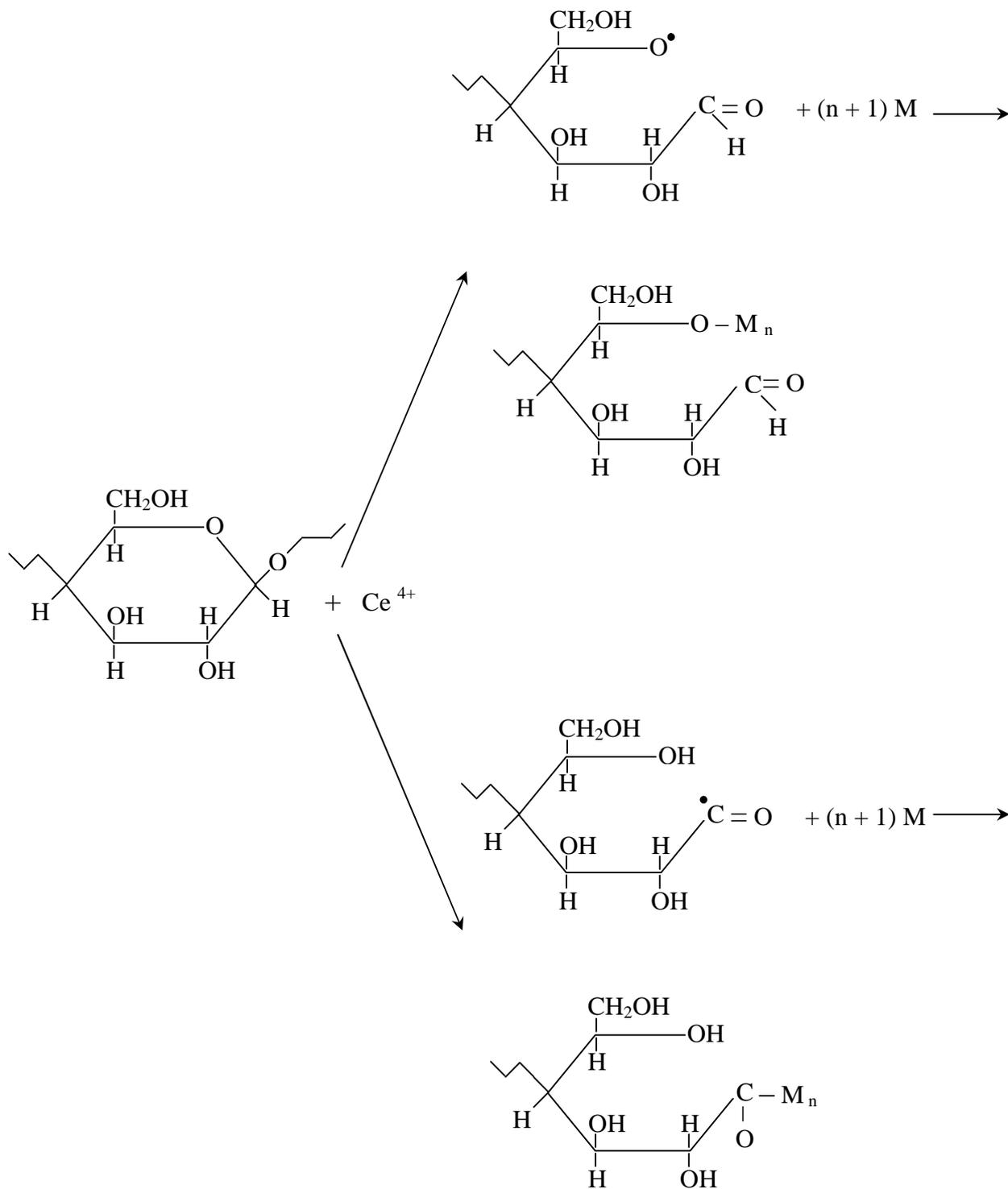


Figure II.12: Mécanisme de formation des copolymères en bloc [57]

II.4. Avantages et inconvénients de la modification chimique

Le pouvoir de modifier chimiquement la surface d'un polymère pour lui conférer de nouvelles propriétés en fonction d'une application donnée peut présenter un intérêt capital pour son développement, cependant, cette voie associée à une simplicité apparente assure un produit avec une bonne forme physique [54], mais entachée d'un certain nombre d'avantages aussi que d'inconvénients. Ces derniers peuvent s'illustrer comme suit:

- Difficulté de la purification du polymère après la modification
- Les réactions doivent être quantitatives et effectuées dans des conditions modérées car chaque groupe indésirable qui est constitué par une réaction secondaire deviendra une partie de la chaîne du polymère
- Il faut confirmer que la dégradation du polymère (éventuellement sensible) ne se produit pas pendant la réaction de modification
- La distribution des groupements fonctionnels dans les polymères modifiés n'est pas toujours uniforme
- Les réactions secondaires indésirables conduisent à un changement de la nature chimique et des propriétés physiques du polymère initial [58].

II.5. Autres méthodes de modification de la cellulose

Récemment, et pour différentes raisons il a été envisagé d'utiliser une nouvelle technique de traitement par irradiation de substrats polymériques afin de modifier certaines de leurs propriétés. Ces nouvelles techniques, bien que relativement coûteuses, apportent des solutions sur le plan environnemental et dans la préservation des propriétés intrinsèques du matériau polymérique

Pour la fonctionnalisation d'un polymère, un certain nombre de ces nouvelles techniques est utilisé.

- Bombardement par des rayonnements ionisants ;
- Bombardement par des rayonnements lumineux ;
- Laser [59].

II.5.1. Rayonnements ionisants

Il existe deux grandes catégories de radiations ionisantes. La première catégorie comprend les radiations de particules chargées : électrons, protons, particules alpha, ion lourds. La deuxième catégorie, électriquement neutre, est composée des radiations de

photons et de neutrons. Les radiations de photons comprennent les rayonnements X et γ [60].

L'action des rayonnements sur les polymères peut provoquer quatre types de réactions : dégradation, polymérisation, réticulation, et greffage [61].

-Formation des centres actifs sur la cellulose :

Des études faites par Arthur, Mares et Hinojosa sur les spectres de résonance paramagnétique électronique des celluloses irradiées par des Rayons γ , font apparaître la présence de radicaux libres : dans le cas de la cellulose I on obtient un spectre à trois bandes ; ceci peut s'expliquer par les types de ruptures suivants:

- Formation de centre actif sur C_6
- Formation de centre actif sur l'oxygène de C_6
- Formation de centre actif sur C_5 [62]

- Les opérations de greffage

On peut procéder à :

- Une pré irradiation en absence d'oxygène, ce qui fournit des macro radicaux pièges, qui sont capables d'amorcer ultérieurement une polymérisation ; cette méthode limite fortement le taux d'homopolymère.
- Une oxydation sous rayonnement de la cellulose pour former des hydro peroxydes.
- L'irradiation simultanée qui consiste à irradier une cellulose gonflée en présence du monomère [63].

II.5.2. Rayonnements lumineux

Les rayonnements lumineux les plus couramment utilisés pour fonctionnaliser la surface de matériaux organiques sont les rayons Ultraviolets [64].

Cette technique conduit à la formation de radicaux libres. Les effets chimiques observés à la surface des matériaux traités sont le greffage et (ou) la polymérisation d'une molécule présentée à la surface au moment du traitement et la réticulation des chaînes en surface [65]. Grâce au faible énergie, les radiations UV provoquant le greffage offrent des avantages en réaction de greffage sur la cellulose, tel que la dégradation réduite de polymère et le contrôle pendant la réaction [66-68].

II.5.3. Lasers

La lumière laser est extrêmement directionnelle. De plus le rayonnement émis est d'une grande pureté puisqu'il ne contient qu'une longueur d'onde précise. Dans ce cas la modification par Laser offre la possibilité d'un traitement sans utilisation d'effluents toxiques qui peut pallier le problème de pollution des procédés chimiques conventionnels [69-71].

Chapitre III:

Partie expérimentale

EXPERIMENTATION

III.1. Introduction

Le développement de la fonctionnalisation des polymères et de leur mise en œuvre a entraîné une diversification de leur utilisation. Cependant, les propriétés antibactériennes et absorbantes sont souvent apparues insuffisantes pour certaines applications et pour répondre aux exigences d'usage final des polymères.

Notre démarche expérimentale a concerné deux méthodes de modification de la cellulose en vue d'obtenir un biomatériau.

- Dans une première étape nous avons d'abord procédé à l'imprégnation des supports cellulotiques par des ammoniums quaternaires. Ensuite nous avons exploité la capacité d'inclusion de la β – cyclodextrine pour la fixer sur les supports cellulotiques et en y incluant l'acide benzoïque connu pour son activité antibactérienne.
- Dans une deuxième étape nous avons caractérisé ces matériaux élaborés d'un point de vue morphologique et structural, puis étudié leur comportement.

III.2. Méthodes de caractérisation

Après élaboration et modification chimique de nos supports, ceux-ci ont été caractérisés puis soumis au gonflement dans des liquides de test normalisés. Par la suite l'activité biologique des échantillons a été précisée.

III.2.1. Analyse par spectroscopie FTIR

Des spectres FTIR des échantillons crus et modifiés ont été obtenus par la technique du pastillage dans le KBr sur un appareil Shimadzu du type Model M 850.

III.2.2. Analyse par microscopie électronique MEB

Les micrographies sur la structure externe des échantillons crus et greffés ont été obtenues par la technique de métallisation sur un microscope MEB Philips du type XL 30 ESEM.

III.2.3. Mesure du gonflement des fibres

Pour étudier la capacité d'absorption et de rétention des liquides par les supports fibreux, nous avons suivi la cinétique de gonflement des échantillons dans l'eau distillée et dans la solution de NaCl à 0,9% qualifiée de liquide physiologique [72].

Le gonflement ainsi défini, mesure la quantité de liquide qui reste associée au matériau après un temps d'imprégnation et un temps d'égouttage.

Le taux de gonflement est calculé suivant la relation :

$$G = (w_h - w_{sec}) / w_{sec} \text{ (g/g)}$$

Où : w_{sec} et w_h sont les poids des échantillons sec et après absorption respectivement.

III.2.4. Adsorption du colorant

Le comportement en gonflement doit pouvoir confirmer la possibilité d'adsorption d'un colorant à partir d'une solution. Nous avons ainsi fait adsorber le colorant réactif rouge Bezaktiv fourni par BEZEMA (Suisse) sur des échantillons de fibres écruées et greffées.

Les solutions utilisées dans l'expérience sont préparées par la méthode de dilution à partir d'une solution colorée mère à 0,025%. Une quantité connue de l'échantillon est immergée dans la solution aqueuse de colorant dans des flacons fermés et régulièrement agités. Après 24 heures, la concentration du colorant dans le bain est mesurée sur un spectrophotomètre UV/visible Shimadzu U-1202. Chaque essai est répété trois fois dans des conditions identiques. La quantité adsorbée q_e à l'équilibre (g/Kg) est déterminée selon la relation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V/W \text{ (g/kg)}$$

Où : C_0 et C_e sont les concentrations de la solution initiale et à l'équilibre de la phase liquide en (g/m³).

V : Volume de la solution (m³)

W : Poids de l'échantillon (Kg)

III.2.5. Analyse de l'activité antibactérienne

D'un point de vue biologique nous avons mesuré l'activité antibactérienne des supports fonctionnalisés afin de confirmer l'effet antibactérien et la durabilité aux lavages des polymères cellulosiques fonctionnalisés. Pour cela nous avons préalablement choisi trois souches bactériennes les plus rencontrées dans le domaine médical ; et qui sont de type :

Gram⁺ : Bacillus subtilis

Gram⁻ : Escherichia Coli (E. coli), Pseudomonas -aeruginosa (P. aeruginosa).

L'activité antibactérienne des polymères fonctionnalisés est évaluée quantitativement selon la norme 100-1999- AATCC.

L'échantillon, est mis en contact avec une suspension bactérienne contenant 10^{5-6} Unités formant colonies (UFC) de bactéries dans une fiole jaugée de 250ml stérilisée. Après un certain temps de contact, une quantité d'eau distillée stérilisée, est ajoutée, et le mélange soigneusement agité, la suspension résultante est diluée à 10^1 , 10^2 , 10^3 , 10^4 fois respectivement.

Puis une quantité de chaque dilution est placée sur le milieu de culture et incubée à 37°C pendant 24 heures.

La même procédure est appliquée à l'échantillon de contrôle non traité.

Finalement, les colonies bactériennes sur le milieu de culture sont comptées, et la réduction bactérienne est déterminée selon la relation suivante :

$$\text{Pourcentage de Réduction (\%)} = (A - B) \times 100/A$$

Où : A : représente les colonies bactériennes sur l'échantillon de contrôle.

B : représente les colonies bactériennes sur l'échantillon modifié.

Dans une deuxième étape, les échantillons fonctionnalisés sont lavés selon la méthode Launder-Ometer 61-2001(AATCC) pour évaluer la durabilité au lavage des polymères modifiés. Dans cette méthode, un cycle de lavage Launder Ometer est considéré équivalent à cinq lavages manuels [21].

Pour étayer nos résultats, l'adhésion bactérienne a été confirmée sur des vues microscopiques obtenues dans un microscope biologique du type Topview 4000 équipé d'une caméra CCD.

III.3. Imprégnation des supports cellulosiques par les ammoniums quaternaires

Les supports fibreux soumis à l'imprégnation sont une pâte cellulosique traitée et du coton en fibres courtes. Les ammoniums quaternaires utilisés sont :

l'Aliquat 336 (1-Octanaminium, N- méthylique- N, N dioctylique-, chlorure), et l'Aliquat1529 (Hexadecyltrimethylammoniumchloride) en solution diluée.

III.3.1. Caractéristiques des produits

- La pâte de cellulose employée est du type BIOFLUFF TD. C'est une pâte Kraft traitée à base d'un mélange de rondins de pin maritime et de déchets de scierie, fournie par TARTAS S.A (France).

Aspect physique : fibres courtes blanches et brillantes, population : 4.10^6 fibres /g.

Longueur des fibres : 2,2mm , Masse linéique : 30mg/100m

Taux d'humidité conventionnel: 7%, teneur en α - cellulose : >85%

Densité (cellulose) : $1,50\text{g}/\text{cm}^3$.

- Le support fibreux en déchets de coton est constitué de fibres courtes débouillies et blanchies, récoltées au niveau des cardes et du système de grosse préparation des filatures de coton (variété de Gossypium Syrien).

Aspect physique : fins rubans blancs, spiralés, Densité : $1,54\text{g}/\text{cm}^3$

Longueur des fibres : 8 – 14 mm, Teneur en α -cellulose : 88 - 92 %

Teneur en hémicellulose : < 1 %, Taux d'humidité conventionnel : 8,5 %

- Les liquides d'imprégnation sont des ammoniums quaternaires fournis par Aldrich, ils sont utilisés tels que reçus :

Aliquat1529: Hexadecyltrimethylammoniumchloride, avec une formule brute:

$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}$, et une masse moléculaire: 320.00g/mole, sa formule semi détaillée est la suivante:

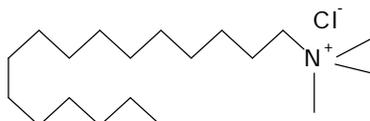


Figure III.1: Formule semi détaillée de l'Aliquat1529

Aliquat336: 1-Octanaminium, N-méthylque- N, N dioctylique-, chlorure, avec une formule brute: $C_{25}H_{54}N.Cl$, et une masse moléculaire : 404,17 g/mole. Sa formule semi détaillée :

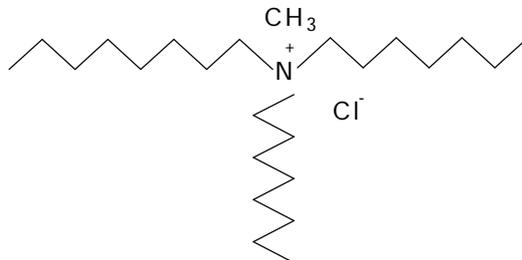


Figure III.2: Formule semi détaillée de l'Aliquat 336

III.3.2. Procédure d'imprégnation

Avant imprégnation, le coton est d'abord hydrolysé dans une solution de NaOH à 10%, puis les deux supports sont trempés dans l'eau distillée pendant 24 heures. Les échantillons sont traités par des solutions d'A Q à différentes concentrations dans un bain thermostaté à $T=30^{\circ}C$ pendant une heure sous agitation. Les échantillons sont par la suite pressés, rincés cinq fois à l'eau distillée, filtrés, séchés, puis pesés. La quantité d'ammonium quaternaire fixée est déterminée gravimétriquement comme suit [73,74] :

$$Q = (m_2 - m_1) / m_1 \text{ (g/g)}$$

Où: m_1 et m_2 sont la masse de l'échantillon avant et après imprégnation respectivement.

III.3.3. Résultats et discussion

III.3.3.1. Fonctionnalisation des supports cellulosesiques

Les Figures III.3, III.4, III.5 montrent les spectres FTIR obtenus pour la cellulose écrue, la cellulose imprégnée avec l'Aliquat 1529 et celle imprégnée avec l'Aliquat 336 respectivement.

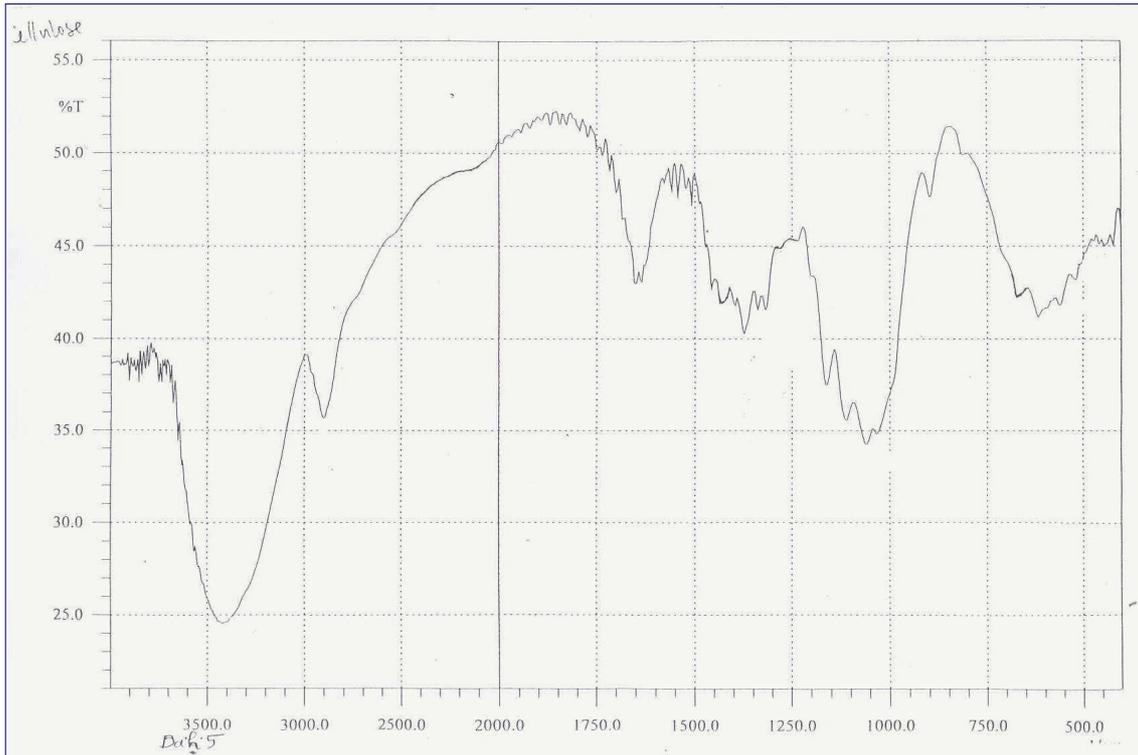


Figure III.3: Spectre FTIR de la cellulose écrue

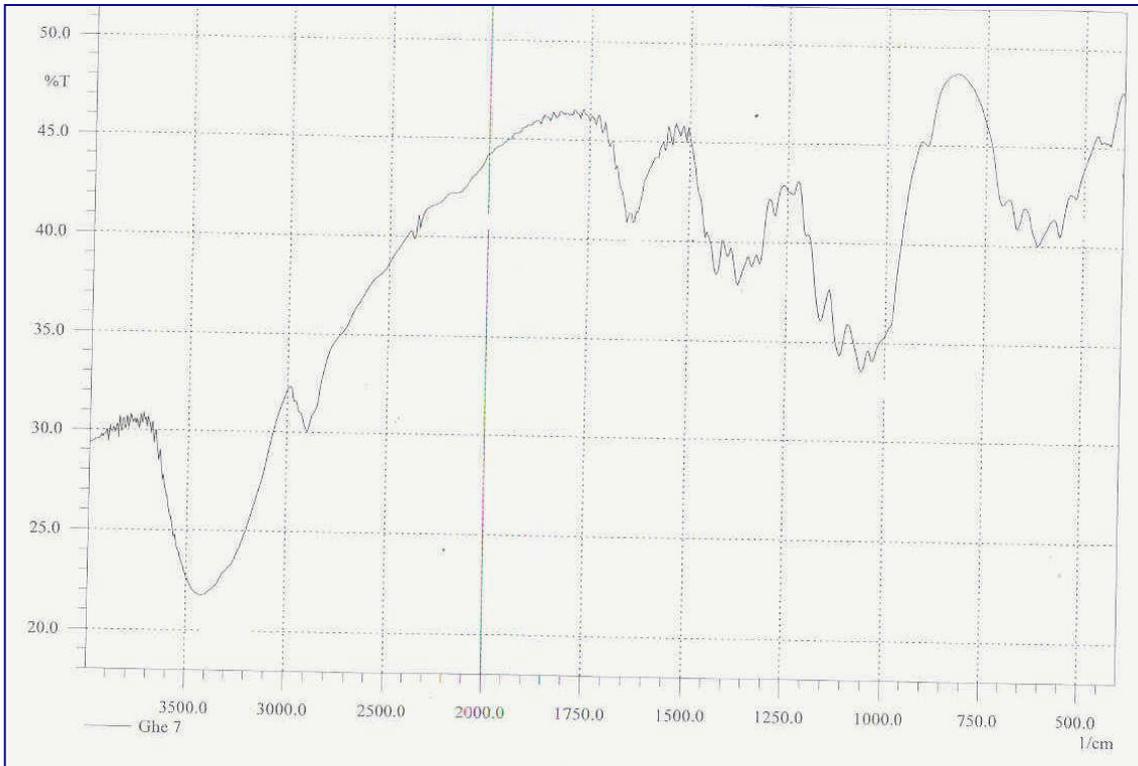


Figure III.4 : Spectre FTIR de la cellulose imprégnée d'Aliquat 1529

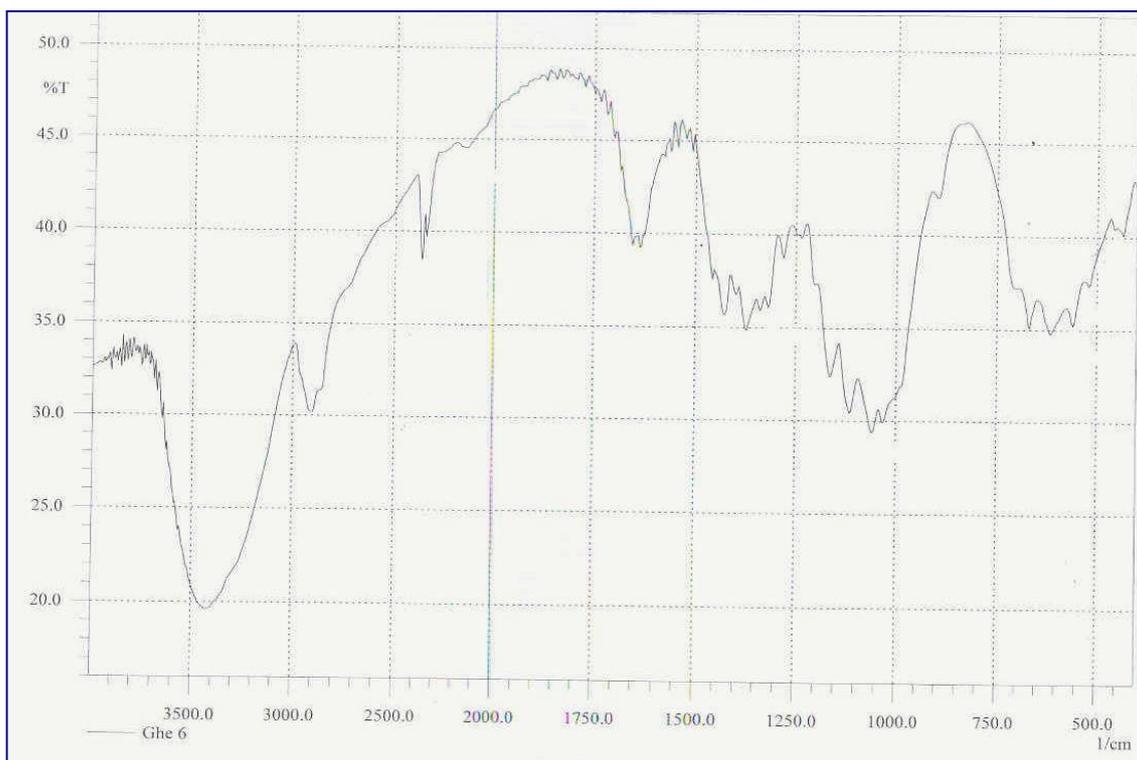


Figure III.5: Spectre FTIR de la cellulose imprègne d'Aliquat 336

La fixation des ammoniums quaternaires est illustrée par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption caractéristiques des A.Q.

En l'occurrence les bandes à 1380cm^{-1} du groupement $(-\text{C}-\text{CH}_3)$ et à 650cm^{-1} , puis 722cm^{-1} caractéristiques du groupement $(-\text{CH}_2)_n$, où n est supérieur ou égale 4 de la chaîne alkyle des A.Q. Egalement la bande à $1427,2\text{cm}^{-1}$ est due aux vibrations de déformation dans le plan des liaisons du CH_2 (symétrique). Elle est plus claire sur le spectre de l'Aliquat 336 de plus grande chaîne aliphatique et la bande située à $1627,8\text{cm}^{-1}$ caractéristique du groupe $(\text{C}-\text{N})$ des ammoniums quaternaires.

- D'un point de vue morphologique, la fixation des A.Q est plus difficile à détecter mais nous pouvons remarquer sur les Figures III.6 et III.7 représentant une vue des fibres écreues puis imprégnées un enduit de surface adhérent sur les fibres.

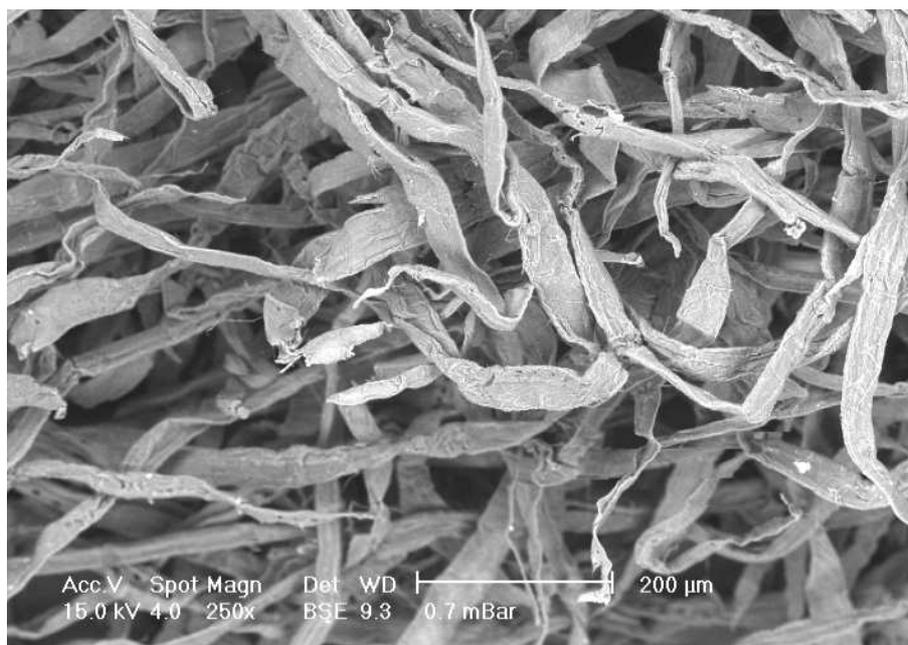


Figure III.6 : Micrographie de la cellulose écrue



Figure III.7: Micrographie de la cellulose imprégnée d'Aliquat 1529

Les résultats obtenus en spectroscopie FTIR et en microscopie établissant la présence des A.Q sur la cellulose, ont été confirmés par les isothermes d'adsorption de ces A.Q sur les fibres. Les mesures d'adsorption ont été menées jusqu'à l'équilibre

(saturation). Les Figures III.8 et III.9 montrent des isothermes de type Langmuir (adsorption en monocouche) obtenues pour les deux supports, dans le cas de l'Aliquat 1529 (Figure III.8) et de l'Aliquat 336 (Figure III.9)

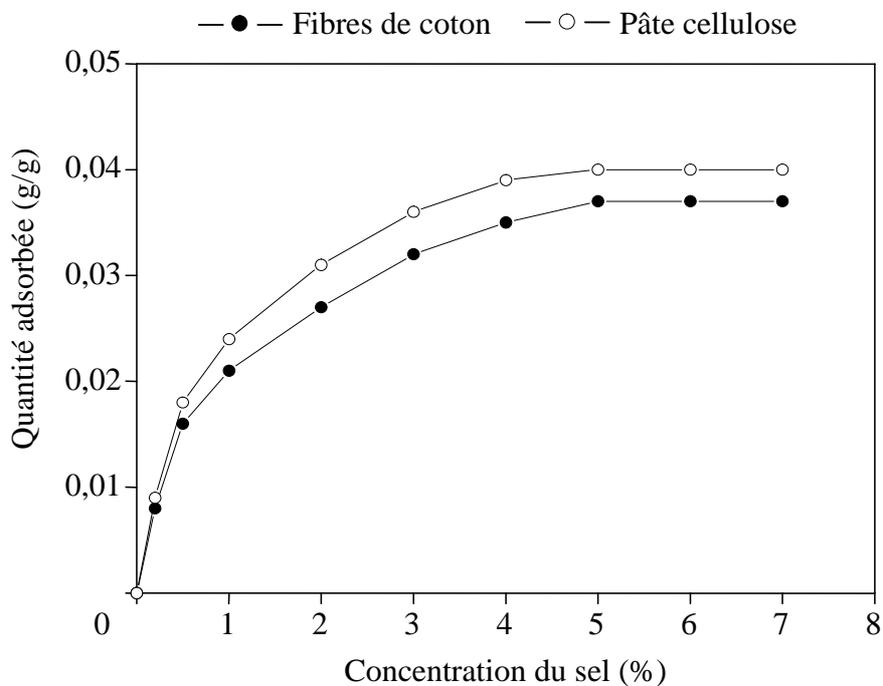


Figure III.8: Adsorption de l'Aliquat 1529 sur la cellulose

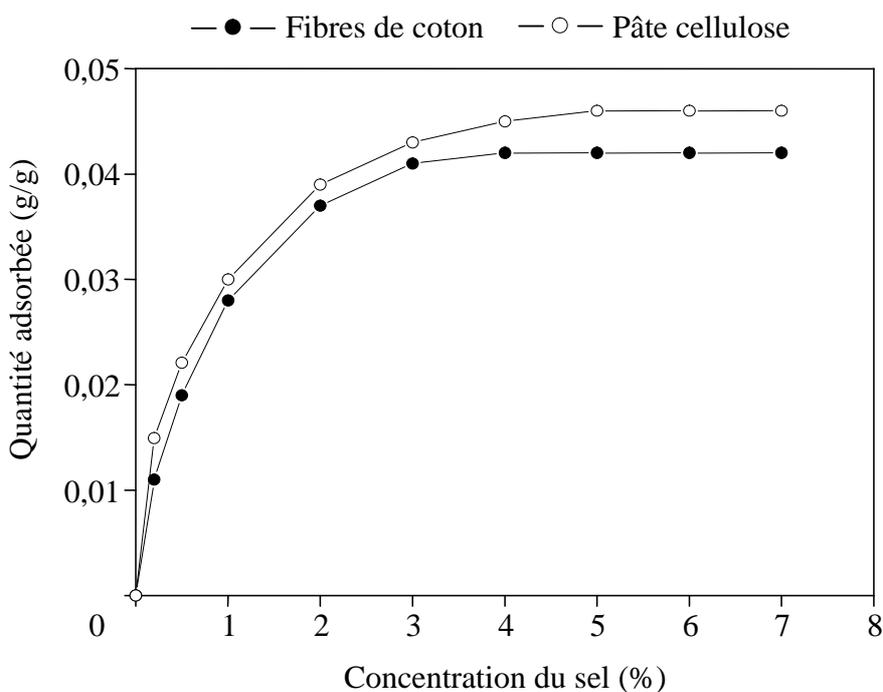


Figure III.9: Adsorption de l'Aliquat 336 sur la cellulose

Le niveau d'adsorption plus élevé de l'Aliquat 336 par rapport à l'Aliquat 1529 peut être expliqué par sa plus longue chaîne alkyle (augmentation de l'hydrophobicité et des interactions Vander Waals), ce phénomène a été également observé par Minghua M. et al. [21].

D'un autre point de vue, la pâte cellulosique semble se prêter mieux que le coton à l'adsorption. Cela est dû à son caractère plus amorphe susceptible de fixer une quantité plus grande d' A.Q.

III.3.3.2. Etude de gonflement

- Le gonflement des fibres dans l'eau et dans NaCl à 0,9% est illustré sur les Figures III.10, III.11 pour les fibres de coton et les Figures III.12, III.13 pour la pâte de cellulose.

Une distribution des liquides pratiquement équivalente est observée pour les deux supports fibreux ; la même tendance est constatée dans les deux cas : une absorption rapide puis un étalement avec une saturation analogue aux mêmes intervalles de temps.

Les résultats obtenus dans l'adsorption des A.Q semblent se confirmer par le niveau un peu plus important du gonflement de la pâte par rapport au coton ceci est dû comme nous l'avons déjà expliqué au caractère plus amorphe de la pâte.

D'un autre point de vue, les celluloses imprégnées par l'Aliquat 336 se prêter mieux à l'absorption grâce à une présence plus importante à la surface des fibres, ces résultats semblent en accord avec les quantités d'A.Q adsorbées précédemment.

Le phénomène de limitation du gonflement en présence de NaCl à 0,9% est attribué à une baisse de potentiel de l'eau autour du polymère qui provoque une contraction du réseau interne des fibres. Ce phénomène a été observé également par d'autres auteurs [75].

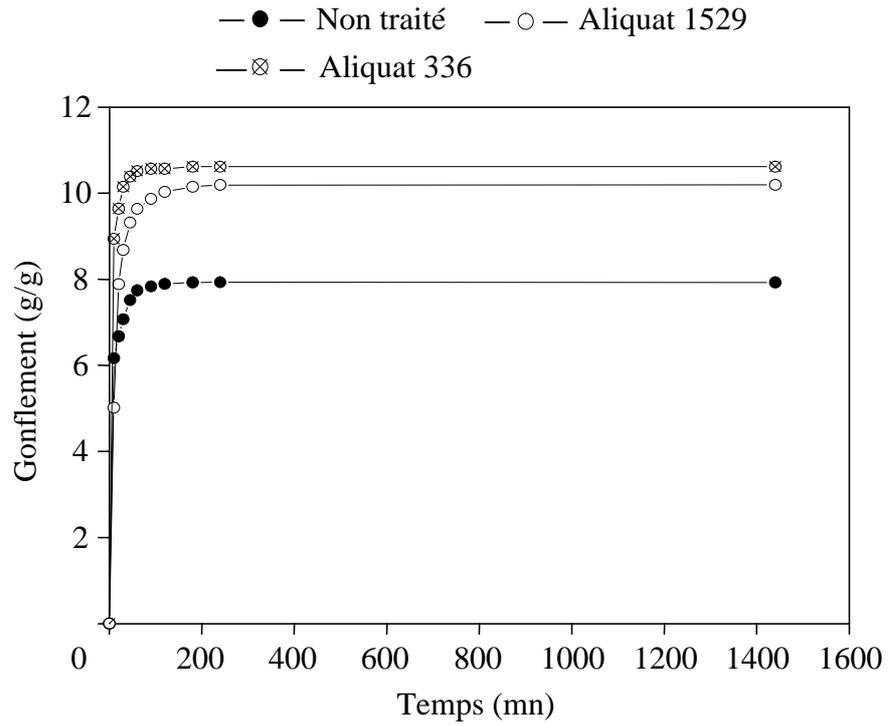


Figure III.10: Gonflement des fibres de coton imprégné par les ammoniums quaternaires dans l'eau

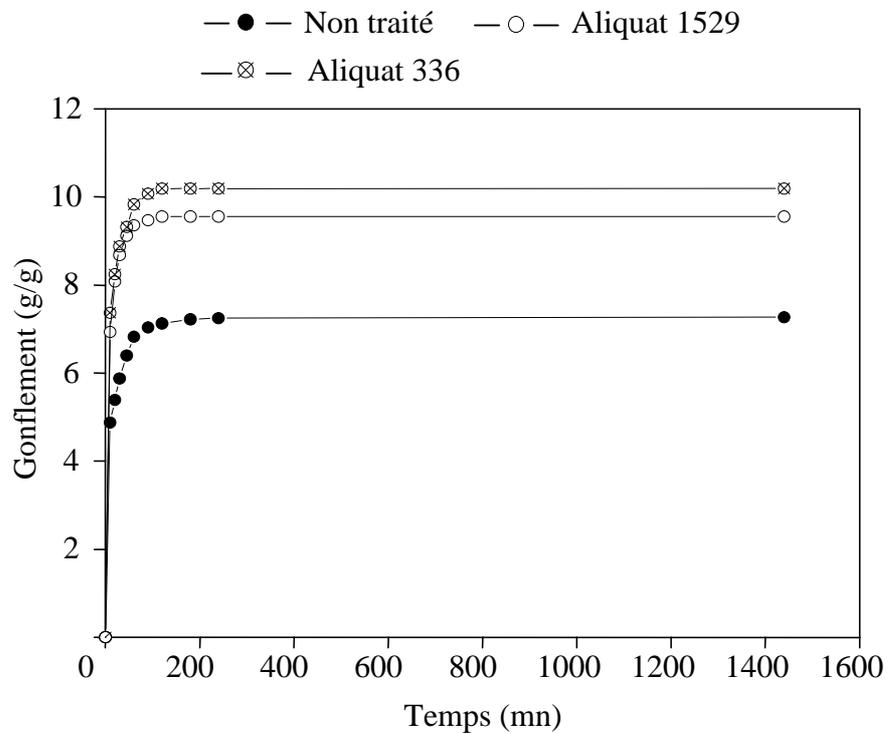


Figure III.11: Gonflement de fibres de coton imprégnées par les ammoniums quaternaires dans NaCl à 0,9%

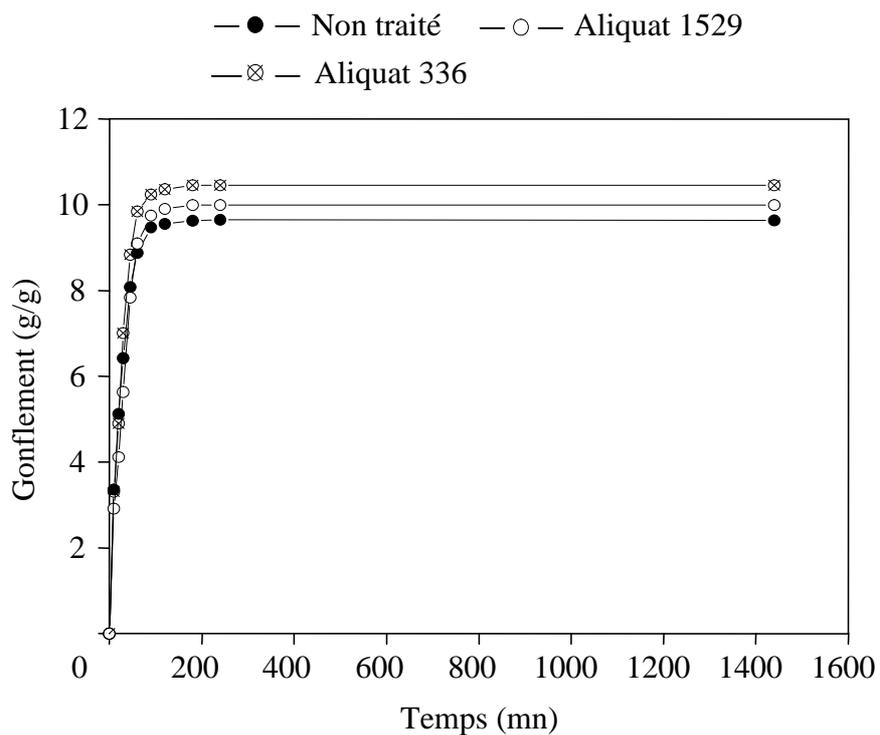


Figure III.12: Gonflement de la cellulose imprégnée par les ammoniums quaternaires dans l'eau

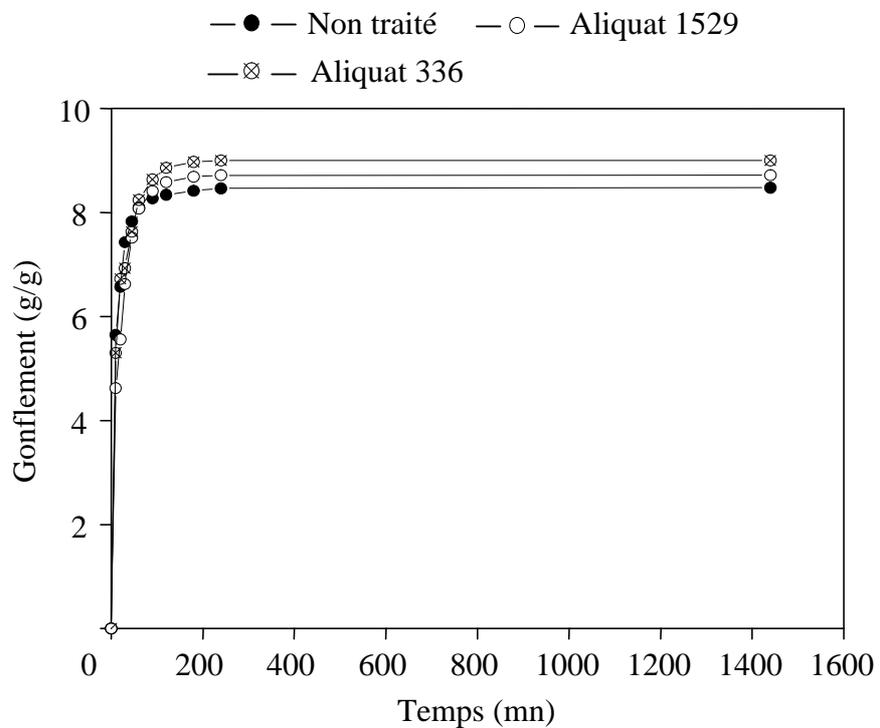


Figure III.13: Gonflement de la cellulose imprégnée par les ammoniums quaternaires dans NaCl à 0,9%

III.3.3.3. Etude de l'activité antibactérienne

- L'efficacité antibactérienne de la cellulose imprégnée a été par la suite étudiée. Pour cela nous avons fait varier la concentration de l'ammonium quaternaire et le nombre de lavages.

Les essais ont été menés sur les trois souches précédemment citées, les tableaux III.1 et III.2 montrent les résultats obtenus dans le cas de l'Aliquat 1529 et l'Aliquat 336 respectivement.

Tableau III.1 : Pourcentage de réduction bactérienne des fibres du coton imprégné par l'Aliquat 1529

Echantillon	Nombre de lavage	Souches bactériennes	Réduction bactérienne (%) et Temps de contact (heures)		
			1	3	24
Aliquat 1529 0,1%	0 lavage	E.coli	80	86,96	100
		P.aeruginosa	90,01	92,42	95,45
		B.subtilis	60,8	62,96	99,26
Aliquat 1529 3%	0 lavage	E.coli	93,05	95,65	100
		P.aeruginosa	93,22	96,97	99,72
		B.subtilis	93,45	97,04	99,44
Aliquat 1529 3%	5 lavages	E.coli	75,45	93,91	97,82
		P.aeruginosa	72,49	80,3	93,94
		B.subtilis	90	94,81	92,22

Pour L'Aliquat 1529 nous avons constaté une efficacité maximum après 24 heures, aucune croissance des bactéries n'a été détectée, particulièrement pour l'E. coli,. Cette activité reste efficace même après cinq lavages, ce qui améliore nettement les normes de ce type de matériau.

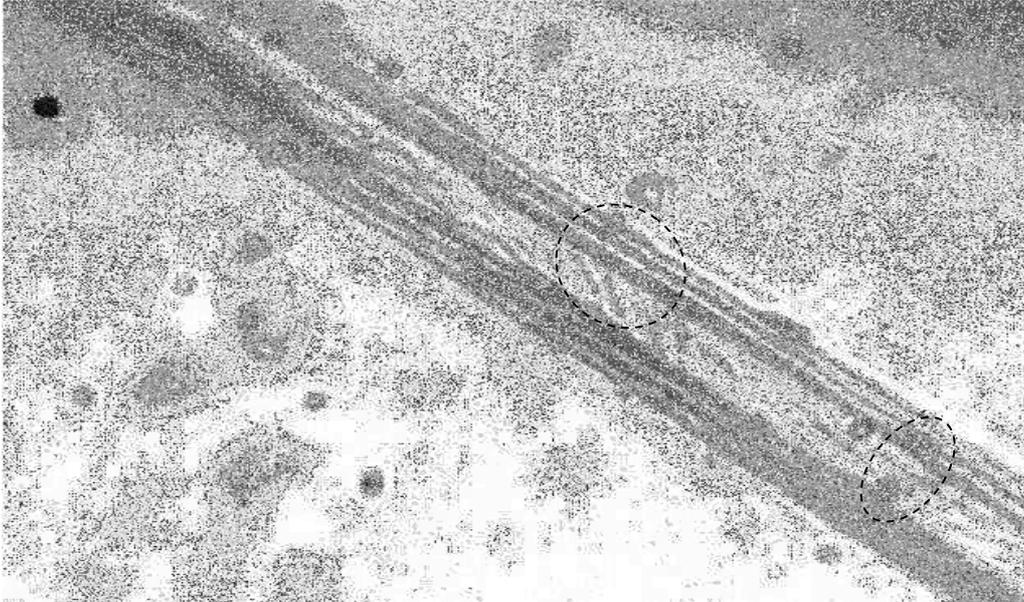
Tableau III.2: Pourcentage de réduction bactérienne des fibres du coton imprégné par l'Aliquat336

Echantillon	Nombre de lavage	Souches bactériennes	Réduction bactérienne (%) et Temps de contact (heures)		
			1	3	24
Aliquat336 0,1%	0 lavage	E.coli	95,65	97,65	99,66
		P.aeruginosa	93,66	96,96	98,04
		B.subtilis	96,69	97,59	98,56
Aliquat336 3%	0 lavage	E.coli	98,88	100	100
		P.aeruginosa	94,45	95,45	99,01
		B.subtilis	94,6	97,04	98
Aliquat336 3%	5 lavages	E.coli	80,44	89,13	92,22
		P.aeruginosa	70,44	74,24	78,04
		B.subtilis	84,84	84,84	89,24

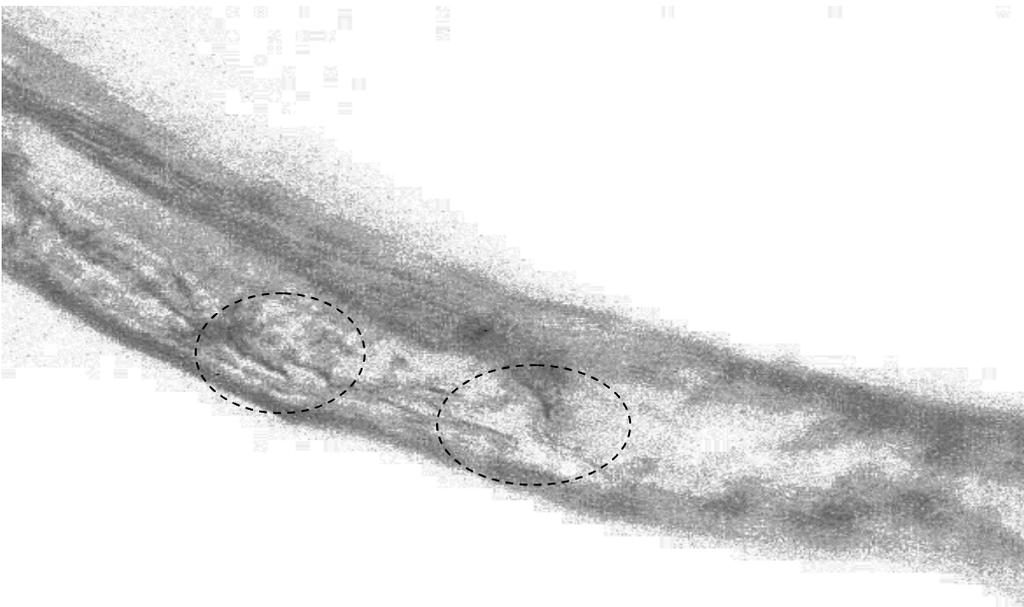
Les résultats de l'Aliquat 336 montrent une efficacité encore meilleure, la réduction bactérienne est constatée seulement après trois heures de contact, car généralement avec l'augmentation de la chaîne alkyl, l'efficacité antibactérienne augmente [76,77]. Comme précédemment la résistance aux lavages est bonne.

Dans les deux cas nous avons noté un effet plus efficace sur l'E.coli, celle-ci étant plus vulnérable à la rupture mécanique de sa membrane cytoplasmique [78]. Le mécanisme d'intervention des A.Q est lié à la destruction de cette membrane [79], nos résultats sont logiques, les spores subtilis des bacillus résistent mieux aux agents désinfectants [80].

-Enfin nous présentons ci-dessous quelques vues microscopiques montrant l'adhésion des bactéries à la surface des fibres et confirmant ainsi l'activité antibactérienne de nos échantillons. Les Figures III.14, III.15, III.16 représentent respectivement l'adhésion bactérienne des souches B. subtilis, E. coli, P. aeruginosa sur le coton imprégné d'Aliquat 1529. Et les Figures III.17, III.18, III.19 représentent celles de coton imprégné d'Aliquat336.



FigureIII.14 : Adhésion de la souche *B. subtilis* sur le coton imprégné d'Aliquat 1529



FigureIII.15: Adhésion de la souche *E. coli* sur le Coton imprégné d'Aliquat 1529

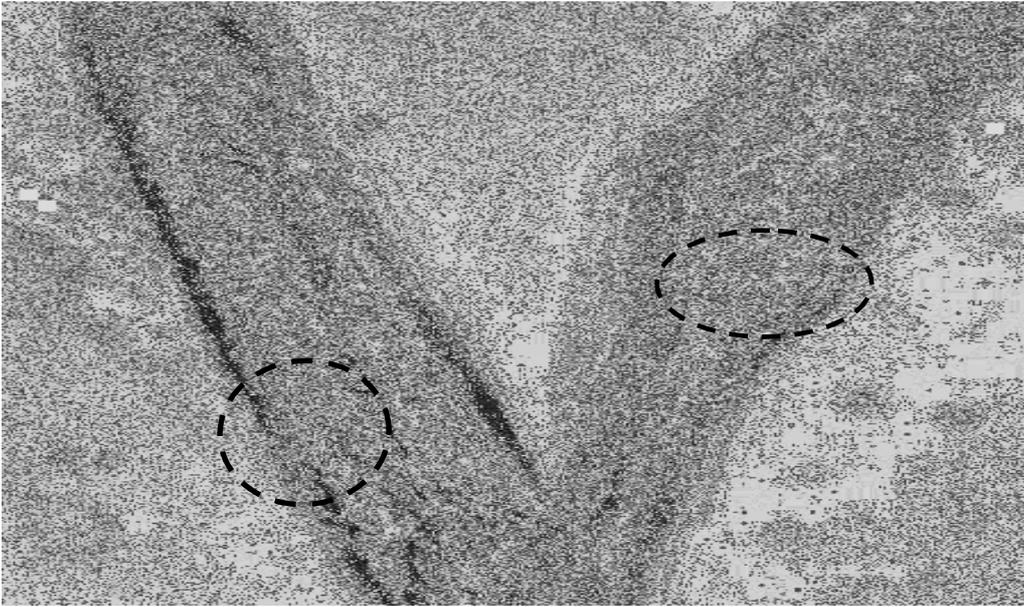
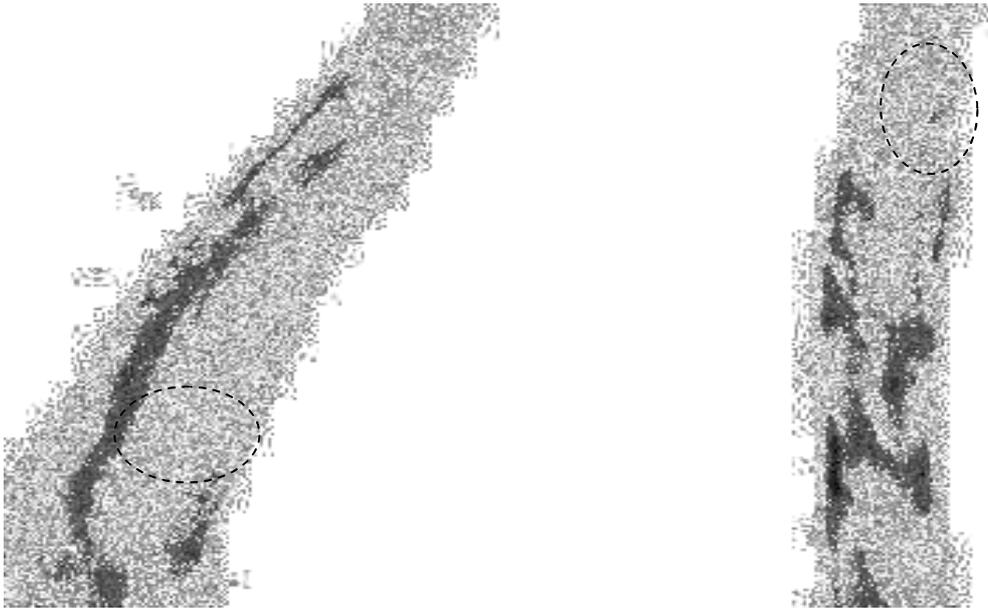


Figure III.16: Adhésion de la souche *P. aeruginosa* sur le Coton imprégné d'Aliquat 1529



Figure III.17: Adhésion de la souche *B. subtilis* sur le Coton imprégné d'Aliquat 336



FigureIII.18: Adhésion de la souche *E. coli* sur le Coton imprégné d'Aliquat 336



FigureIII.19: Adhésion de la souche *P. aeruginosa* sur le coton imprégné d'Aliquat 336

III.4. Fonctionnalisation des dérivés cellulosiques par greffage de la β -Cyclodextrine acrylamidométhylée

Le greffage est réalisé en trois étapes: d'abord la synthèse de la cyclodextrine acrylamidométhylée (CD-NMA), ensuite synthèse du complexe CD-NMA/IC (inclusion de la molécule active), enfin greffage du complexe obtenu sur les dérivés cellulosiques.

III.4.1. Caractéristiques des produits

- Les fibres de coton sont décrites précédemment.
- Les fibres de viscose sont fournies par la société Svenska Rayon (Suède), elles possèdent une longueur moyenne de 5-15 mm et une densité de 1,59 g/cm³. Avant usage nous avons procédé au lavage des fibres à l'eau bouillante pendant 12 heures puis à leur extraction au soxhlet par le dichlorométhane pendant 12 autres heures.
- Les réactifs utilisés sont :

La β -Cyclodextrine hydratée C₄₂H₇₂O₃₆.H₂O (Aldrich), l'acide benzoïque C₆H₅COOH (Reachim) (99,9%), le carbonate de sodium Na₂CO₃ (Merck), le nitrate d'ammonium cérique [Ce(NH₄)₂(NO₃)₆] (Aldrich), l'acide nitrique à 65% HNO₃ (Aldrich), l'acide formique HCOOH (99%) (Merck), et l'acetone (Panreac) CH₃COCH₃: sont de grade réactif et utilisés tels que reçus.

Le N-méthylolacrylamide, 48Wt.% solution dans l'eau (CH₂CHCONH-CH₂OH) (Aldrich), est distillé sous pression réduite pour éliminer l'inhibiteur .

III.4.2. Méthode de synthèse

Le greffage de différents monomères sur la cellulose exige habituellement la formation de radicaux libres sur la surface des fibres, il est initié par des produits oxydants tels les ions S₂O₈²⁻ ou Ce (IV). Les ions cériques génèrent des sites réactifs sur la chaîne du polymère sans formation de radicaux intermédiaires dans la solution.

III.4.2.1. Synthèse de CD-NMA

Une quantité connue de β - Cyclodextrine est mélangée à une solution aqueuse NMA, dans un ballon à fond rond bicol, équipé d'un thermomètre et un réfrigérant ensuite on ajoute une quantité d'acide formique comme catalyseur. La réaction est conduite T=80°C pendant 30 min sous agitation. La réaction est stoppée par addition d'acétone, et le mélange est stocké à T=5°C pendant 24 heures pour une précipitation complète de

CD-NMA. Après filtration et lavage par l'acétone, le produit obtenu est séché dans un dessiccateur. Le résultat de cette synthèse a été une poudre blanche qui a été identifiée ultérieurement par FTIR.

La réaction qui a lieu est la suivante :

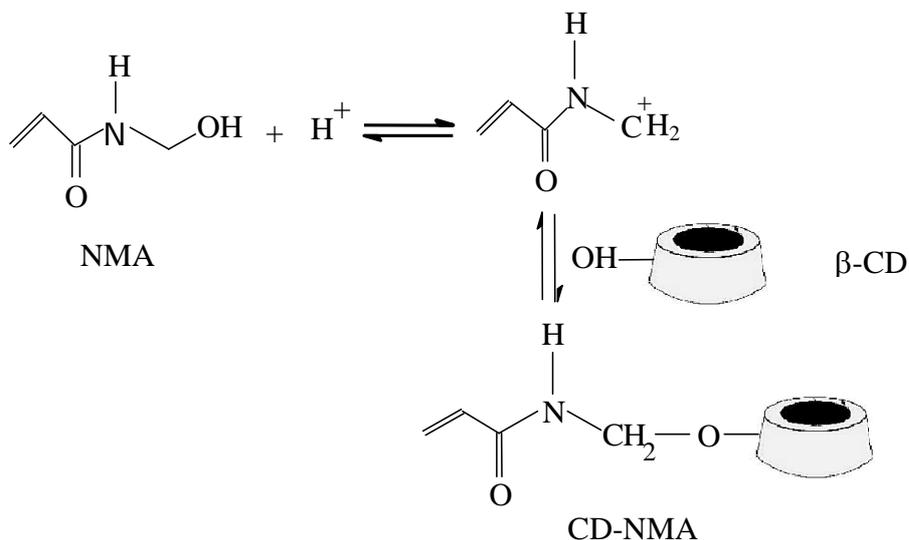


Figure III.20: Réaction de synthèse de la CD-NMA

III.4.2.2. Synthèse du complexe CD-NMA /IC

La CD-NMA et l'acide benzoïque (hôte chimique de la cyclodextrine) sont mélangés dans un ballon, avec de l'eau distillée pendant 30min sous agitation magnétique. Le complexe CD-NMA/IC est précipité par addition de l'acétone puis, filtré, lavé, et séché sous vide.

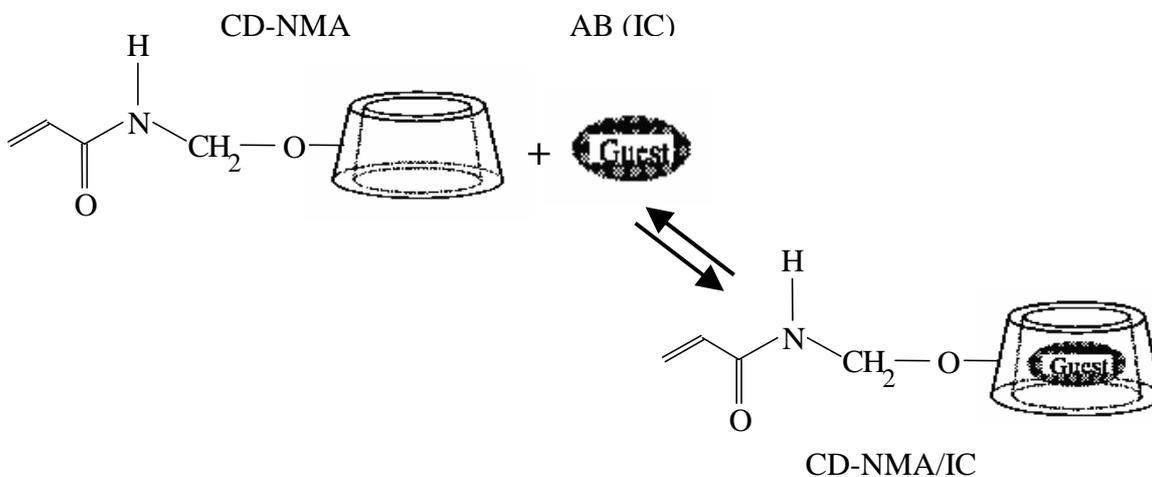


Figure III.21: Synthèse de complexe CD-NMA/IC

III.4.2.3. Greffage de la CD-NMA/ IC sur les supports cellulosiques

Le greffage permanent de la CD-NMA sur les supports cellulosiques est réalisé sous atmosphère inerte dans un ballon à fond rond bicol équipé d'un réfrigérant.

L'échantillon cellulosique est mélangé à une solution de nitrate d'ammonium cérique dans une solution de HNO₃, et barboté avec l'azote pendant 20 min sous agitation. Ensuite une quantité connue de CD- NMA est additionnée, et le mélange est agité sous atmosphère inerte pendant une heure à 40°C. Finalement l'échantillon est lavé soigneusement avec de l'eau distillée, pour éliminer les produits non réagis, neutralisé avec une solution aqueuse de Na₂CO₃, lavé une seconde fois à l'eau, et enfin dans l'eau bouillante pendant 30min, et séché à 110°C pendant une heure et pesé. Le taux de greffage est mesuré gravimétriquement à partir de la relation suivante :

$$\% \text{ Greffage} = (W_g - W_o) \times 100 / W_o$$

Où: W_o et W_g représentent respectivement le poids de l'échantillon avant et après greffage.

La réaction de greffage est représentée sur la Figure suivante :

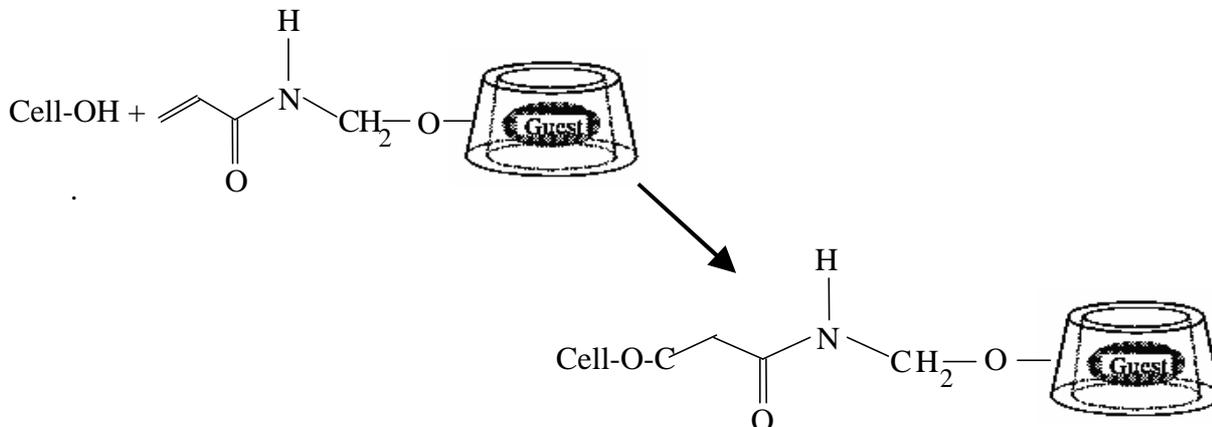


Figure III.22 : Réaction de greffage de la CD- NMA sur la cellulose

III.4.3. Résultats et discussion

III.4.3.1. Modification chimique des supports cellulosiques

En observant les résultats illustrés sur le tableau III.3, nous pouvons constater que les taux de greffage obtenus pour nos supports fibreux sont de 55 % pour la viscosse et 37 % pour le coton. Le taux de greffage est moins élevé, cependant, quand la viscosse a été employée comme substrat pour le greffage. C'est probablement un effet de la structure moins cristalline des fibres de viscosse. La cristallinité de la viscosse est approximativement de 30%, alors que le coton est 65-85% cristallin. Par conséquent, les fibres de viscosse ont un regain d'humidité d'équilibre plus élevé, 10-14% à 65% d'humidité relative et 21°C par rapport à 7-8% pour le coton [81]. Ceci peut avoir comme conséquence un meilleur transport des monomères et un degré plus élevé d'accessibilité pour le greffage par copolymérisation dans les fibres de viscosse.

Tableau III.3 : Taux de greffage

Produits	Taux de greffage (%)
Viscosse- CD-NMA	55
Coton- CD-NMA	37

- Les résultats ont été confirmés par analyse infrarouge, et le greffage a été confirmé par de nouvelles bandes caractéristiques des monomères observées pour le coton et pour la viscosse.

Les spectres FTIR de la cellulose écrue, de la CD- NMA, du coton -g-CD-NMA/IC, et de la viscosse-g-CD-NMA/IC, sont représentés sur les Figures III.23, III.24, III.25, III.26, respectivement. Nous pouvons observer les bandes caractéristiques suivantes :

- Les bandes à $1028-1033\text{cm}^{-1}$ et $1157,2\text{cm}^{-1}$ représentées sur la Figure III.24 sont caractéristiques de la cyclodextrine (C-O-C) , ces mêmes bandes sont observées sur les spectres de coton-g-CD-NMA/IC et le spectre de la viscosse-g-CD-NMA/IC , ce qui confirme le greffage, ces bandes ont été observées également par B. George[50] et Jian-Tao [82].

- La bande à $1647,1\text{cm}^{-1}$ illustrée sur la Figure III.24 ; caractéristique des groupements carbonyles (C=O), confirme la fixation du N- methylol acrylamide sur la β -Cyclodextrine. L'apparition de la bande $945,1\text{cm}^{-1}$; caractéristique des groupements alcène

monosubstitués (trans) sur ce spectre indique la formation de CD-NMA, et sa disparition dans les spectres des Figures III.25 et III.26 confirme le greffage de CD-NMA sur les deux supports.

- La bande à $1280,6\text{cm}^{-1}$; présente sur le spectre de coton-g-CD-NMA/IC caractéristique du groupements carboxylate de l'acide benzoïque cyclique , est plus claire, et qui confirme l'inclusion de l'acide benzoïque dans la cavité de la cyclodextrine.

- Le reste des bandes d'absorption est caractéristique des polysaccharides à l'instar des bandes à $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ (vibration OH), et des bandes à $1640\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ (vibration carbonyle) C=O.

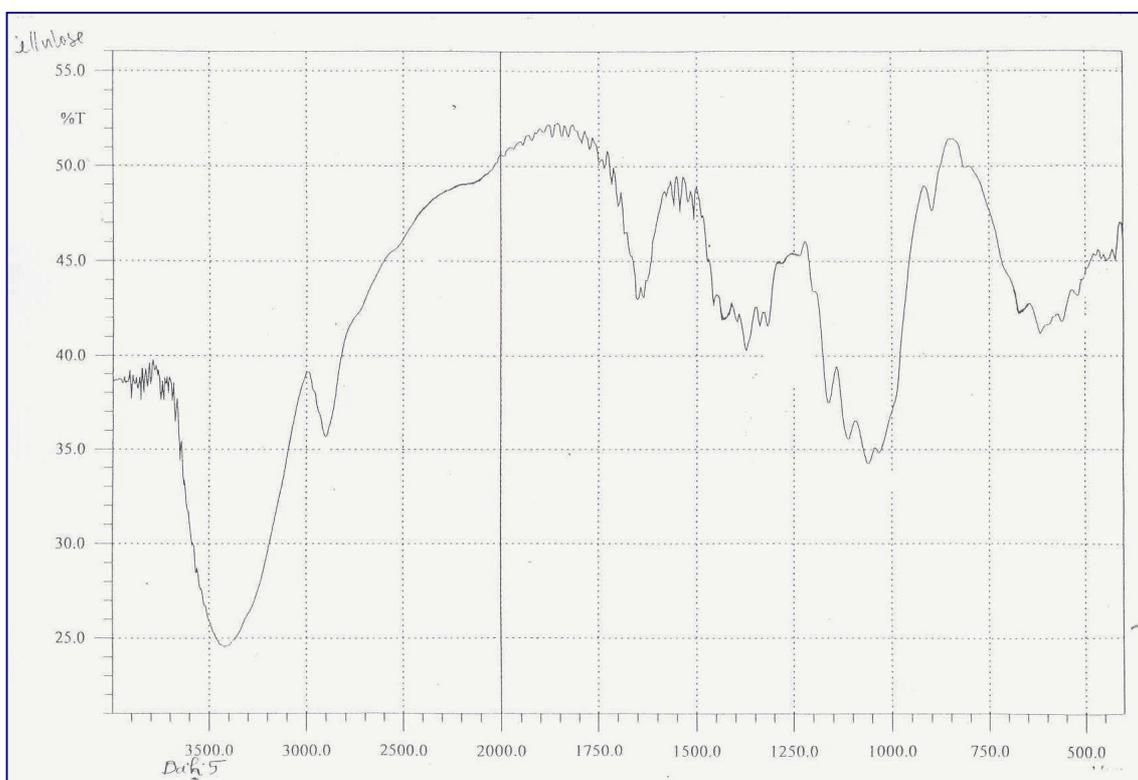


Figure III.23: Spectre FTIR de la cellulose écrue

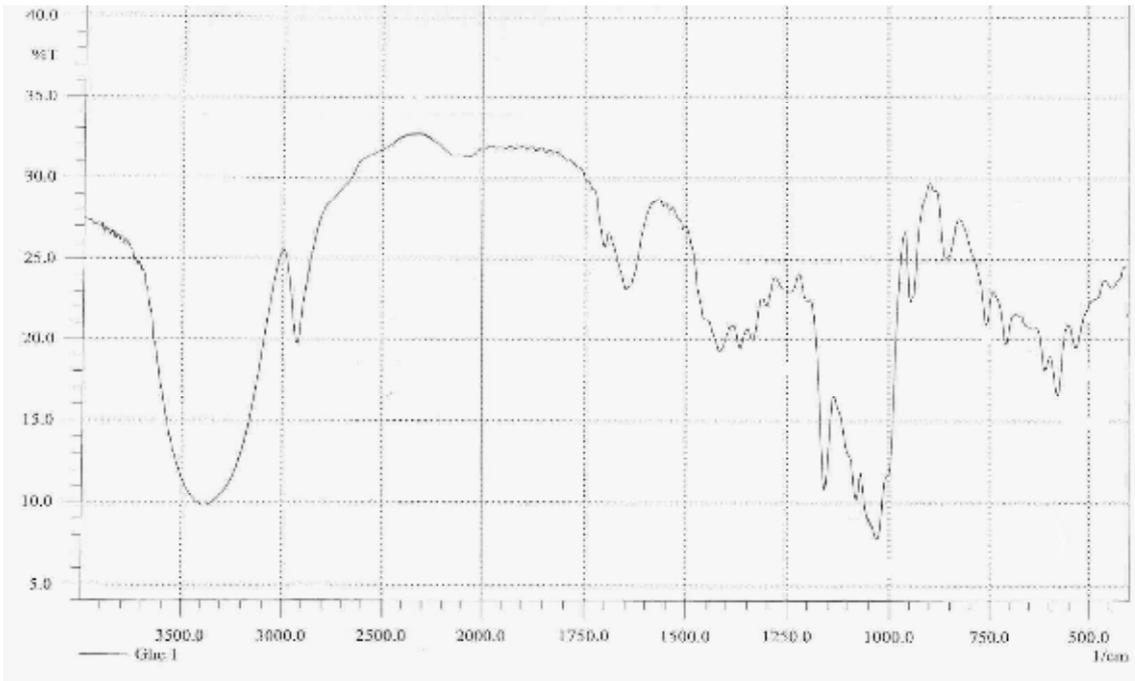


Figure III.24: Spectre FTIR de la CD-NMA

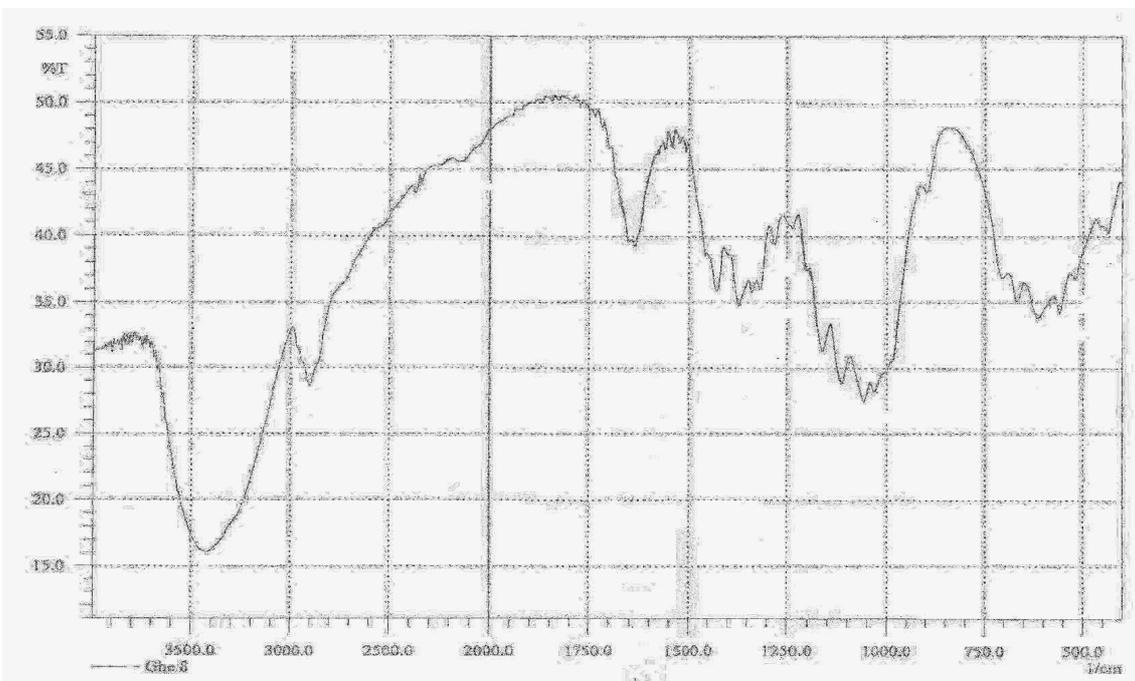


Figure III.25: Spectre FTIR de coton- g- CD-NMA/IC

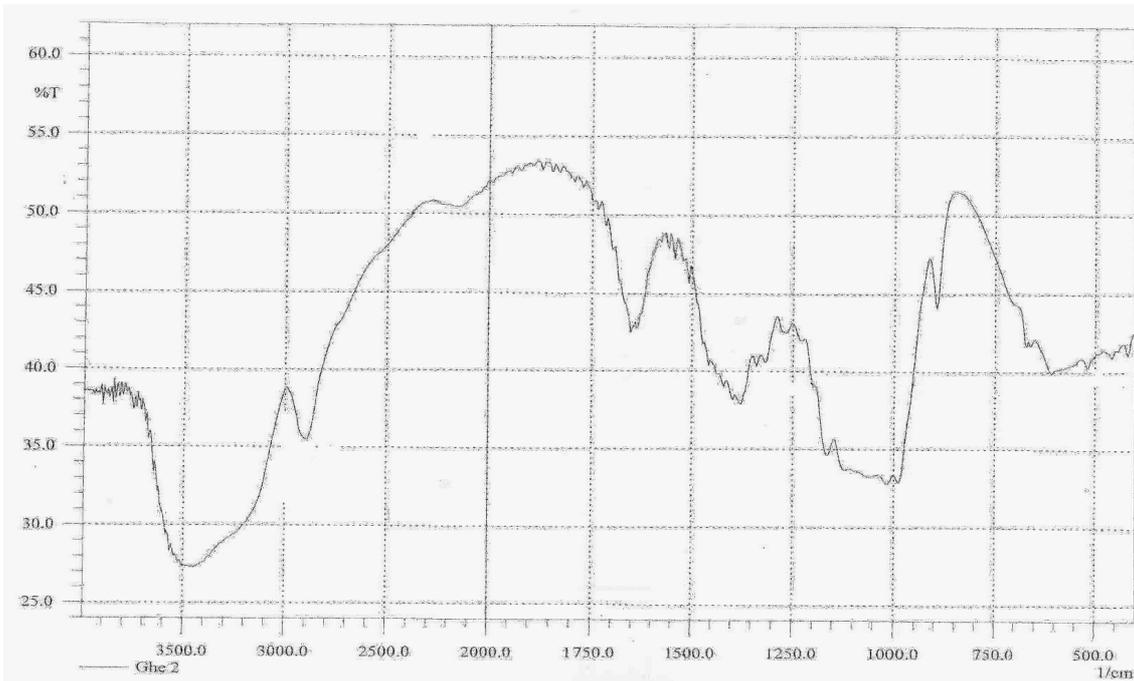


Figure III.26: Spectre FTIR de la viscose-g-CD-NMA/ IC

-Nous avons observé les changements induits par le processus de greffage sur la morphologie des fibres. La morphologie extérieure des fibres greffées et écruées peut être observée sur les Figures III.27 et III.28, III.29, III.30.

Les fibres non traitées représentées sur la Figure III.27 montrent une surface composée de fibrilles, qui sont caractéristiques des fibres de cellulose. Les fibres sont typiquement aplaties, en forme de ruban, avec une structure fibrillaire irrégulière. Les fibrilles externes sont probablement les éléments de surplus de la couche primaire de la cellulose.

Sur les Figures III.28 et III.29, III.30 nous pouvons observer un enduit de couche de polymère sur les fibres greffées, les fibres greffées deviennent plus épaisses et plus rondes.

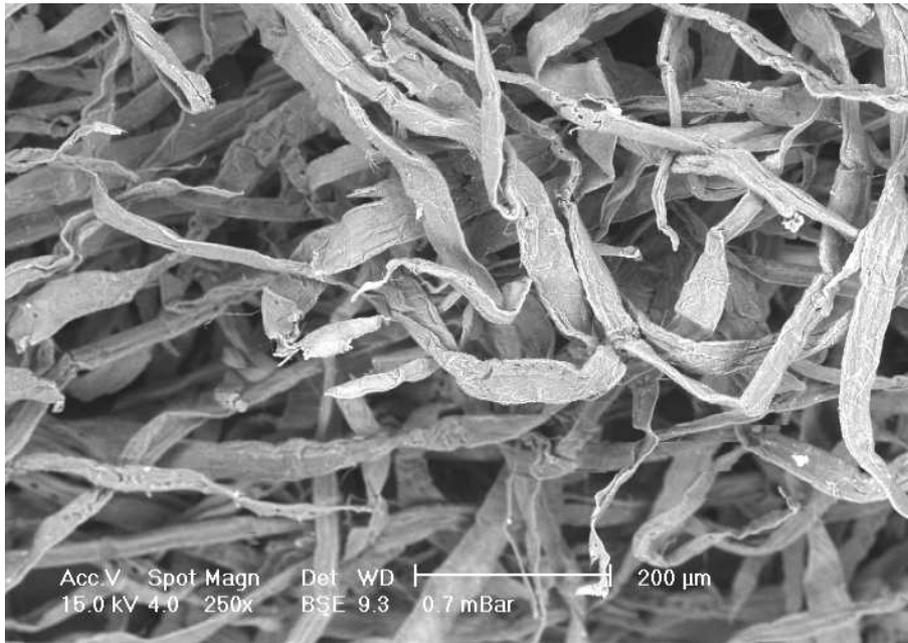


Figure III.27: Micrographie des fibres de coton écru

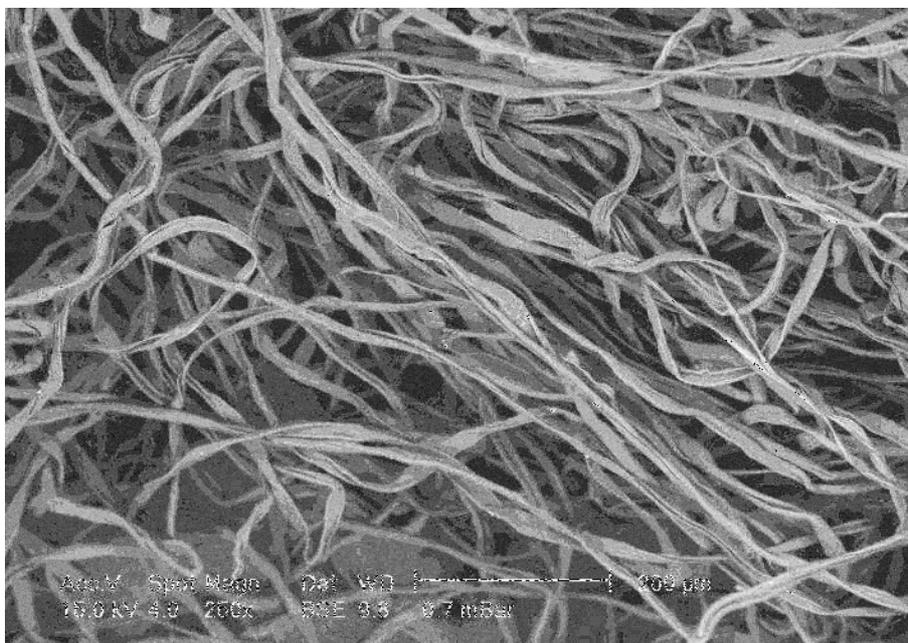


Figure III.28: Micrographie des fibres de coton après greffage

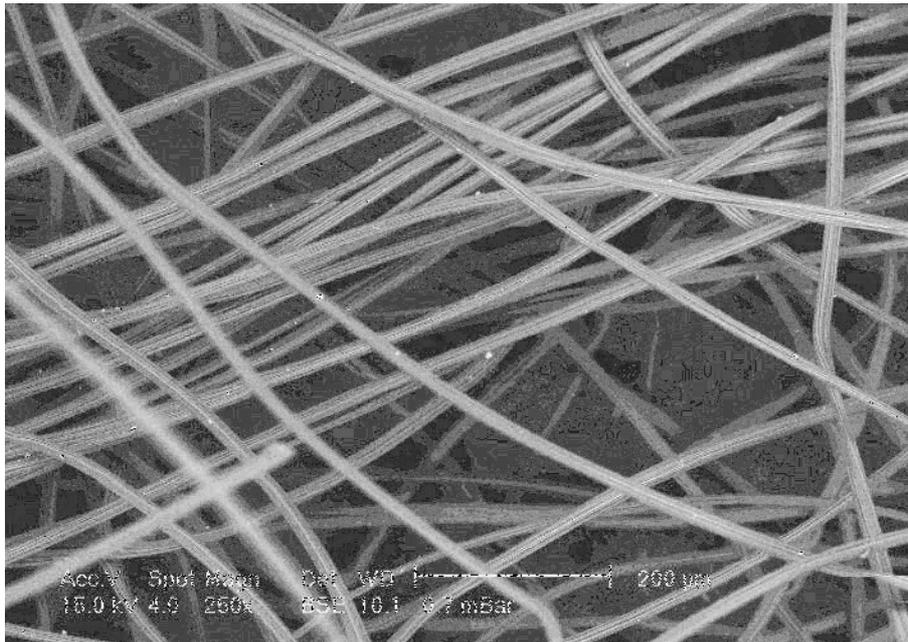


Figure III.29. Micrographie des fibres de viscose après greffage

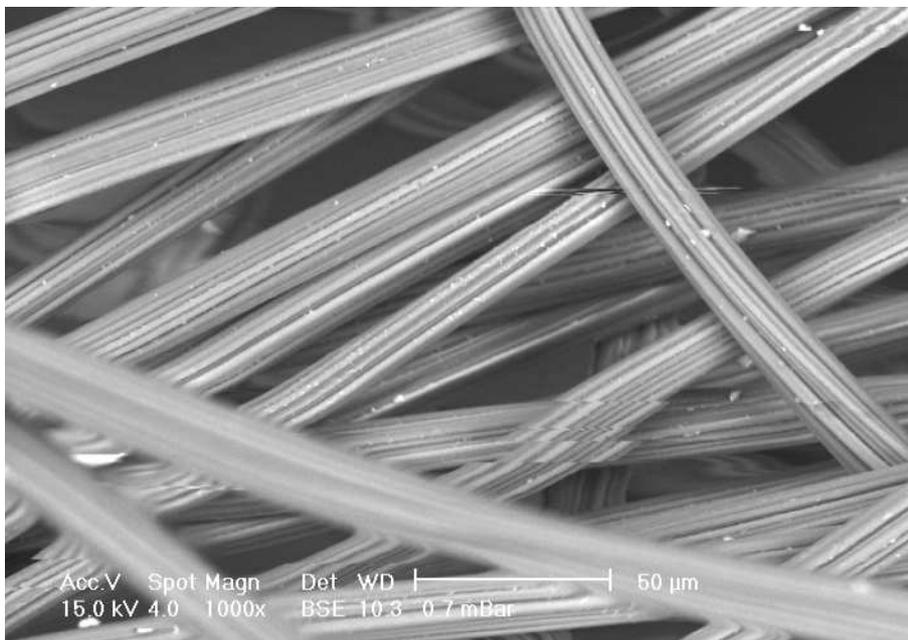


Figure III.30: Vue de détail sur des fibres de la viscose greffées

III.4.3.2. Etude de gonflement des fibres

Les propriétés de gonflement des matériaux cellulosiques proviennent des interactions entre les groupes hydroxyles de la cellulose et les molécules d'eau. La mesure des caractéristiques d'absorption des fibres donne un résultat complexe composé du gonflement des fibres proprement dit et de l'absorption du liquide dans les capillaires entre les fibres.

Les essais d'absorption ont été menés sur des échantillons écrus et greffés, les résultats obtenus pour le gonflement dans l'eau et pour le gonflement dans la solution saline (NaCl à 0,9%), sont indiqués sur les Figures III.31, III.32 pour les fibres de coton et les Figures III.33, III.34 pour les fibres de viscose.

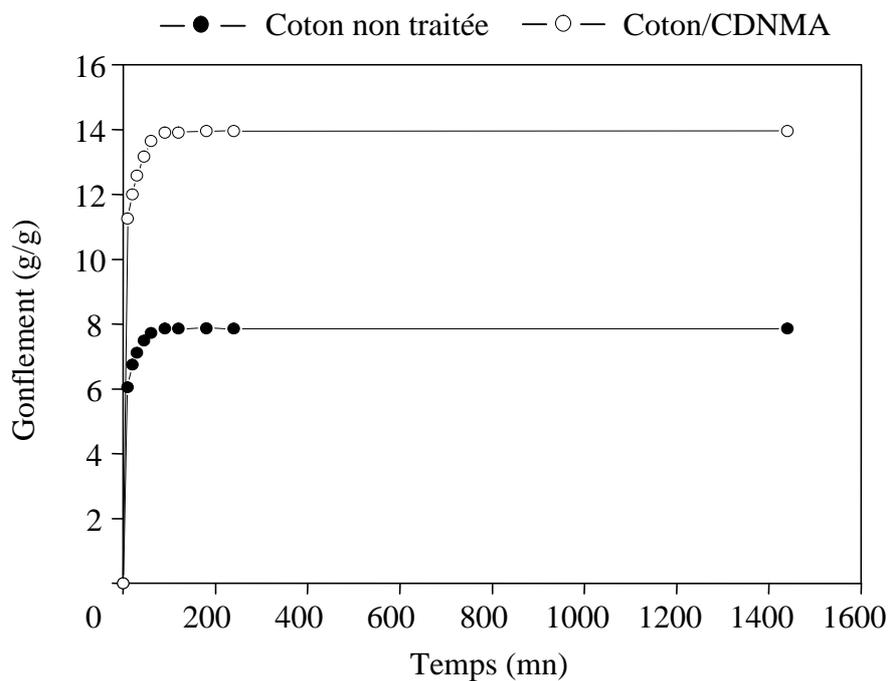


Figure III.31: Gonflement des fibres de coton greffées par la CD-NMA dans l'eau

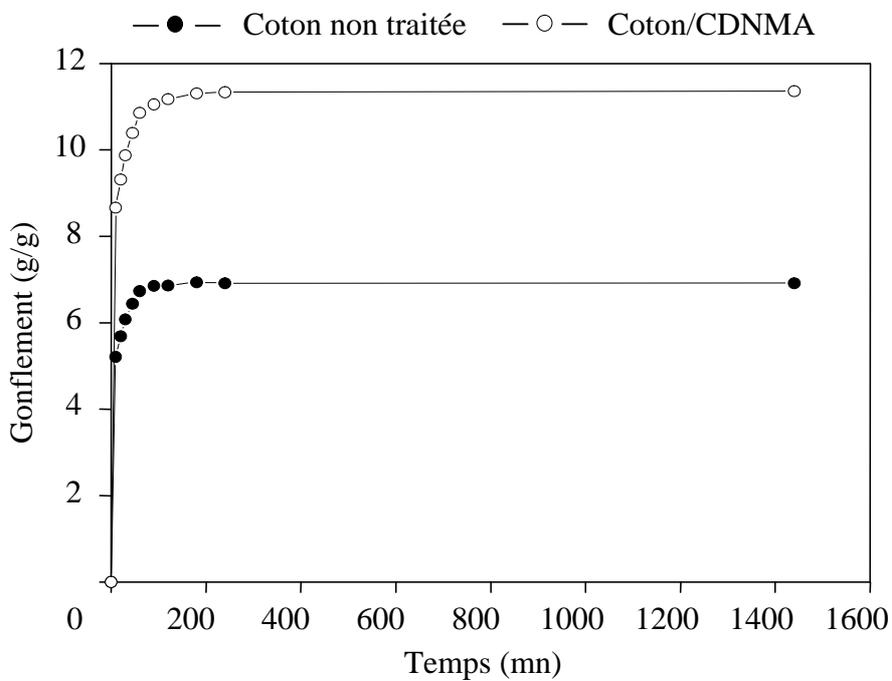


Figure III.32: Gonflement des fibres de coton greffées par la CD-NMA dans la solution de NaCl à 0,9%

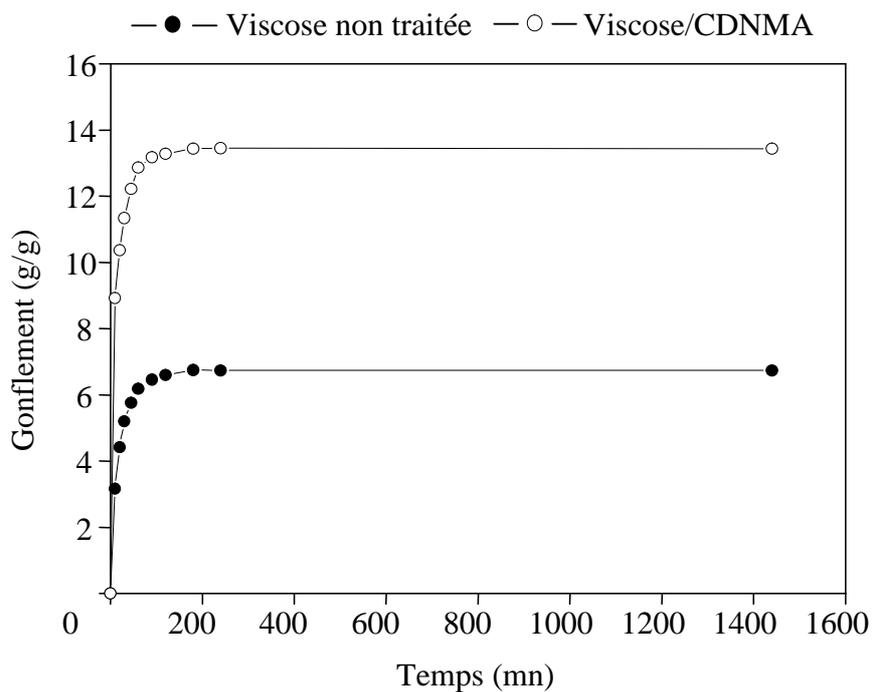


Figure III.33: Gonflement de la viscosse greffée par la CD-NMA dans l'eau

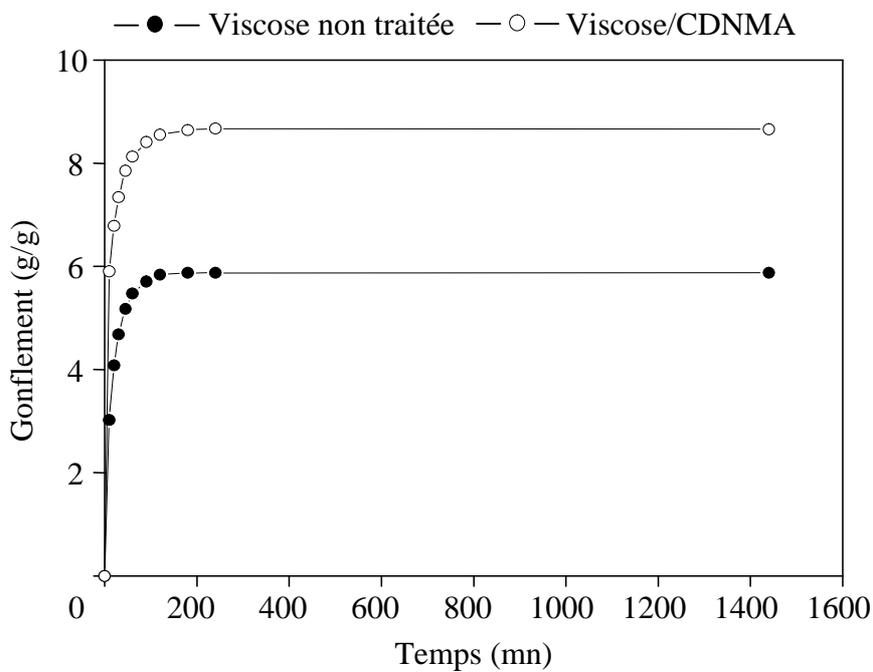


Figure III.34: Gonflement de la viscosse greffée par la CD-NMA dans la solution de NaCl à 0,9%

Dans le cas des supports fibreux, une distribution des liquides pratiquement équivalente est observée pour les deux supports fibreux ; la même tendance est constatée dans les deux cas: une rapide absorption puis un étalement avec une saturation analogue aux mêmes intervalles de temps.

Pour les échantillons cellulosiques l'absorption a été accrue de plus de 100 % dans l'eau et de 50 % dans la solution saline, la principale raison de cette amélioration du gonflement réside dans l'effet de la pression osmotique des contre-ions.

Pour un taux de greffage donné, les valeurs d'absorption de la solution saline restent limitées à 50-60 % de celles de l'eau. Ce phénomène observé par C.C. Chen et al. Résulte de l'effet des contre- ions Na^+ autour du polymère, ce qui provoque l'affaiblissement de son réseau interne [83].

III.4.3.3. Adsorption de colorant sur le coton-g-CD-NMA et sur la viscose g-CD-NMA

Il est maintenant admis que le processus d'adsorption en phase liquide est très efficace pour le traitement des polluants organiques, des colorants et des effluents industriels. La cinétique et l'équilibre d'adsorption d'un colorant commercial sur nos supports fibreux, à partir de l'eau, ont été étudiés.

Les Figures III.35, III.36 montrent l'équilibre d'adsorption du colorant sur les échantillons écrus et greffés pour les fibres de coton (Fig III.35) et de viscose (Fig III.36). Ces résultats montrent l'amélioration nette de la fixation du colorant par les supports greffés, les courbes obtenues décrivent une loi de puissance et peuvent corrélérer très bien le modèle de Langmuir (Tableau III.4) (formation de monocouche).

Dans les échantillons écrus les fibres de viscose montrent une plus grande accessibilité que celles du coton, la structure moins cristalline de la viscose explique ce phénomène.

L'apport de la CD-NMA améliore la capacité d'adsorption des fibres par inclusion des molécules du colorant dans la cavité de β - CD.

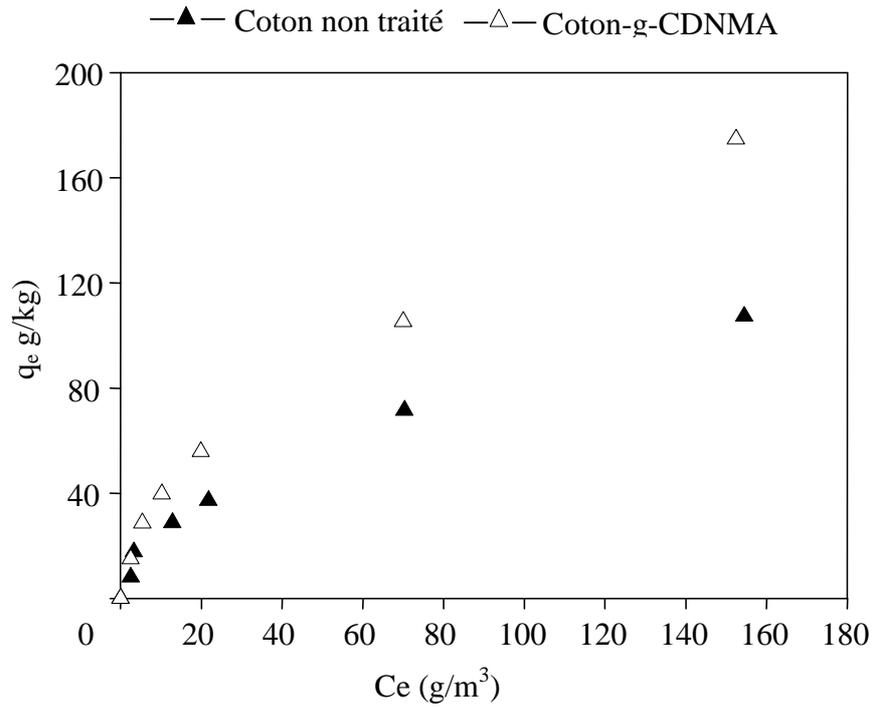


Figure III.35: Equilibre d'adsorption du colorant sur les fibres de coton

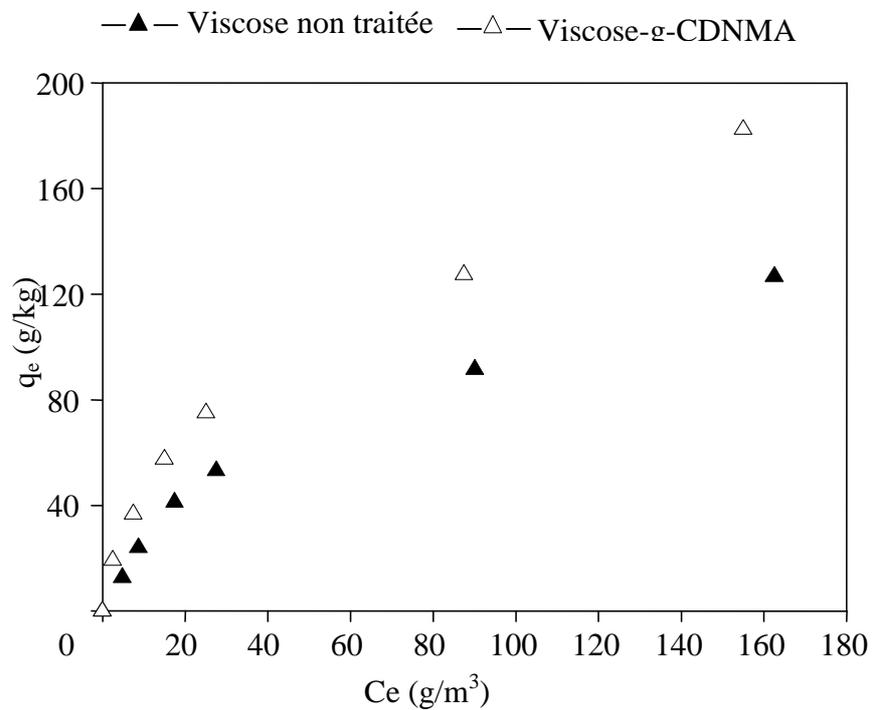


Figure III.36: Equilibre d'adsorption du colorant sur les fibres de viscose

Le tableau suivant montre les valeurs de la capacité de monocouche obtenues à partir de la transformée linéaire de l'équation de Langmuir, les coefficients de corrélation utilisés pour le traitement des données semblent satisfaisants, de même que la déviation standard.

Tableau III.4. Capacité de monocouche (q_e max.) pour l'adsorption des colorants par la cellulose

Echantillon	q_e max. (g/kg)	R	SD
Coton	139,76	0,9652	0,148
Coton-g-CD-NMA	211,86	0,9673	0,081
Viscose	164,74	0,9914	0,056
Viscose-g-CD-NMA	213,68	0,9785	0,067

III.4.3.4. Etude de l'activité antibactérienne sur le coton-g-CD-NMA /IC et sur la viscose-g-CD-NMA/IC

Les testes antibactériens effectués sur les fibres de coton -g-CD-NMA/IC et de viscose -g- CD-NMA/IC (après inclusion de l'acide benzoïque dans la CD), nous ont donné les résultats représentés sur les tableaux III.5 et III.6. Ces résultats montrent que la croissance bactérienne est totalement inhibée après 24 heures de contact pour la souche E. coli et B.subtilis sur les deux supports greffés, l'effet est sensiblement réduit pour la pseudomonas. Ainsi, le lavage n'influe pas beaucoup sur l'activité car la fixation de l'antibactérien est permanente.

Nous pouvons aussi constater que l'activité pour le même temps de contact, est faible dans le coton-g- CD-NMA/IC par rapport à la viscose-g- CD-NMA/IC cela à cause d'un taux de greffage moins important. Cependant, le mécanisme d'action comme antibactérien de l'acide benzoïque n'est pas bien assimilé comme indiqué par Russel et Chopra [84, 85].

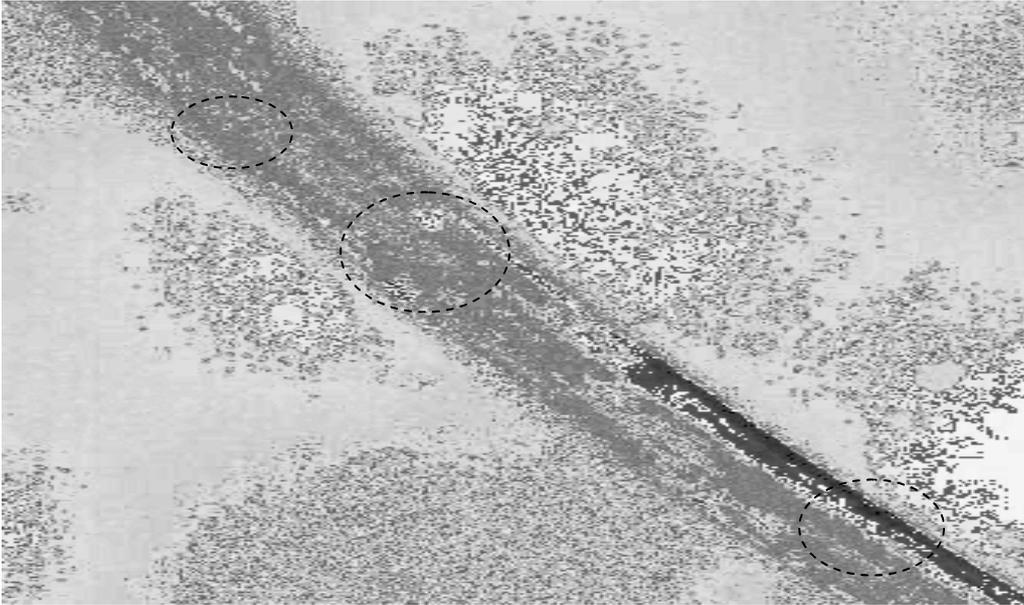
Tableau III.5. Taux de réduction bactérienne de coton- g-CD-NMA/IC

Souches bactériennes	Temps de contact (heures) et réduction bactérienne (%)			
	0 lavages		5 lavages	
	3	24	3	24
E. coli	71,74	100	67,39	96,88
P. aeruginosa.	37,88	69,69	51,51	67,14
B. subtilis.	95,37	98,49	91,48	97,04

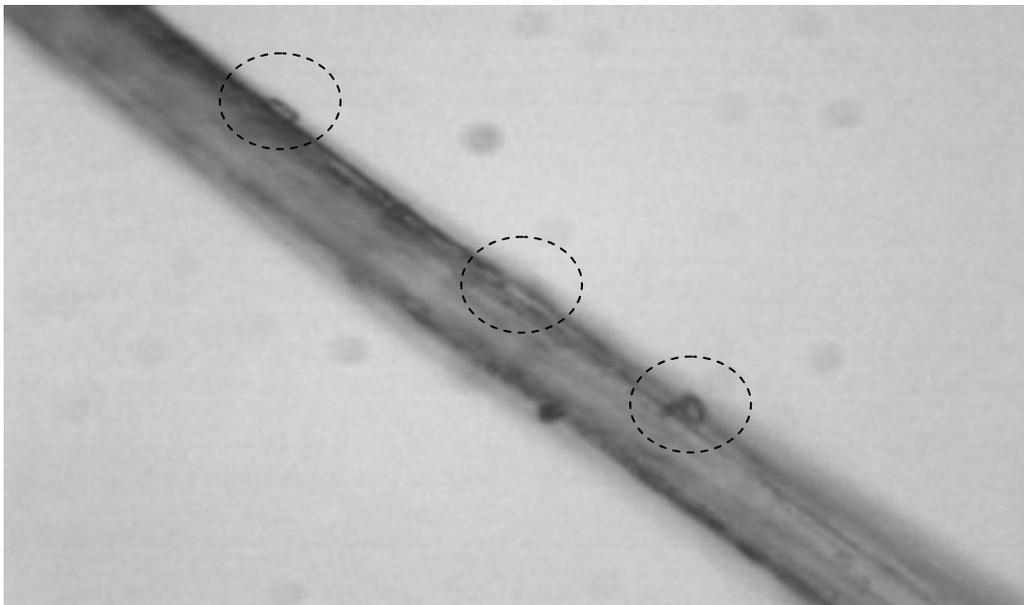
Tableau III.6: Taux de réduction bactérienne des fibres de viscose-g-CD-NMA/IC

Souches bactériennes	Temps de contact (heures) et réduction bactérienne (%)			
	0 lavages		5 lavages	
	3	24	3	24
E. coli	97,83	100	96,9	98,99
P. aeruginosa.	86,43	93,55	88,5	94,6
B. subtilis.	99,16	99,14	98,5	99,5

- Enfin nous présentons ci- dessous quelques vues microscopiques montrant l'adhésion des bactéries à la surface des fibres et confirmant ainsi l'activité antibactérienne de nos échantillons. Les Figures III.37, III.38, III.39 représentent respectivement l'adhésion bactérienne des souches B.subtilis, E.coli, P.aeruginosa sur la viscose-g- CD-NMA /IC.



FigureIII.37: Adhésion de la souche *B.subtilis* sur la viscose greffée CD-NMA/IC



FigureIII.38: Adhésion de la souche *E. coli* sur la viscose greffée CD-NMA/IC

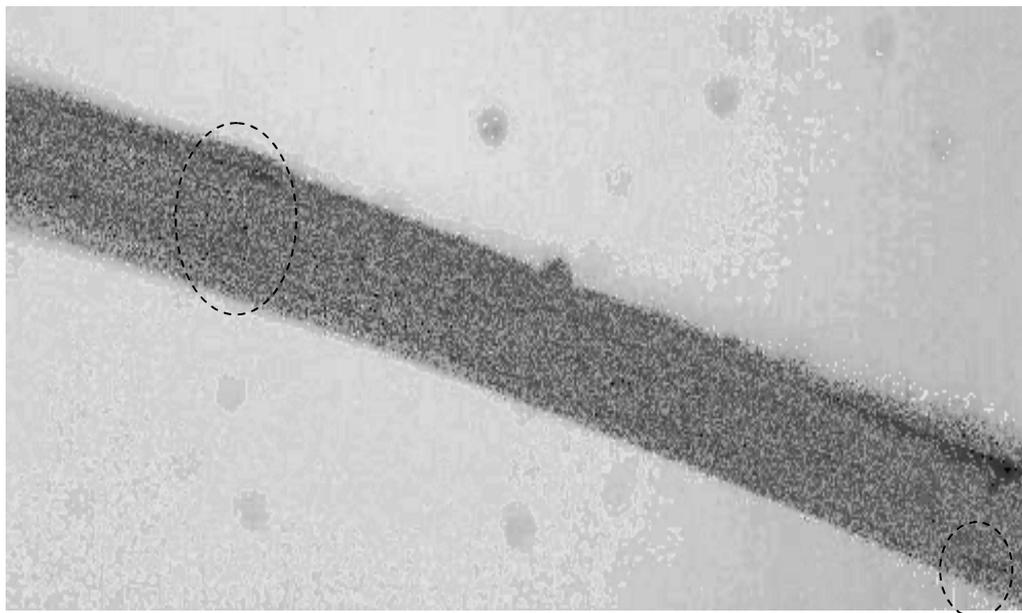


Figure III.39: Adhésion de la souche *P.aeruginosa* sur la viscosse greffée CD-NMA/IC

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objectif d'élaborer un biomatériau, par une fonctionnalisation d'un polymère naturel, disponible et facile à mettre en œuvre : la cellulose. Cette modification chimique de la cellulose a permis de conférer aux fibres de nouvelles fonctions biologiques avec une absorption améliorée et une activité antibactérienne accrue.

Dans notre procédure expérimentale nous avons voulu d'abord essayé de modifier la cellulose par un traitement physique simple : l'adsorption d'ammoniums quaternaires antiseptiques à la surface des fibres. A notre grande étonnement l'activité antibactérienne des échantillons traités n'a pas tellement diminué après lavage, le gonflement des fibres en milieu liquide a été d'autre part amélioré.

Par la suite, et dans un but de permanisation des nouvelles fonctions, nous avons cherché à fixer de manière définitive une molécule active à la surface des fibres. Nous avons alors exploité la capacité d'inclusion de la cyclodextrine pour greffer un complexe cyclodextrine – molécule active sur la cellulose. La technique utilisée est très complexe, mais efficace, les échantillons traités par cette méthode ont montré une activité biologique importante et supérieure à celle des échantillons imprégnés.

La maîtrise de cette technique d'inclusion de composés chimiques dans la cavité de la cyclodextrine nous permet d'envisager de nombreuses applications pour apporter des fonctions aux polymères en général et à la cellulose en particulier.

La cellulose est une matière très réactive chimiquement, elle a beaucoup d'affinité pour les liquides. Cependant si elle absorbe beaucoup grâce à son réseau capillaire, elle retient peu de liquide. Le but secondaire de notre travail était également d'améliorer la rétention des liquides par la cellulose. A cet effet, nos investigations ont porté sur tous les types de cellulose fibreuse : native, traitée et régénérée.

Les résultats que nous avons obtenus semblent encourageants et sont confirmés à la littérature. Enfin, la possibilité de fixer un colorant par les fibres modifiées nous a permis d'introduire un procédé de choix pour l'élimination des composés organiques (colorants) de l'eau.

Les résultats d'adsorption du colorant montrent l'aptitude des échantillons traités à fixer ce type de molécule, pour être des matériaux de choix pour la décoloration des effluents industriels.

Dans nos perspectives futures nous recommandons la poursuite de ce travail avec orientations suivantes :

- Améliorer le taux de greffage du complexe CD-NMA sur la cellulose en agissant sur divers paramètres, telles la température de la réaction ou la concentration du complexe.
- Utiliser une autre voie de fonctionnalisation par greffage de l'hydantoïne par exemple.
- Etudier la réduction bactérienne sur d'autres souches bactériennes.
- Enfin, étudier ce concept de fonctionnalisation à d'autres types de polymère puis utiliser d'autres modes d'activation de ces polymères (par exemple l'irradiation).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Danièle Olivier, Fil d'Ariane- Journal de l'Ecole Nationale Supérieure des arts et Industries Textiles-(ENSAIT), Juillet 2002 N°07.
- [2] Worley, S.D; Sun, G .Trends Polym Sci, 4, 364 (1996).
- [3] Jagur- Grozdinski, J: 'Biomedical application of functional polymers', Reactive & Functional Polymers, Vol 39 ,pp 99-138(1999),.
- [4] Sharma, N D: 'Textiles for Biological and Medical Application', Man-made Textiles in India, Vol 32 No 10 (1989) pp 361-364, Vol 32 No 11 (1989), pp 390-395.
- [5] L A, Khimiya, Fibres with Special Properties (in Russian), Ed.Vol'f, Moscow ,IB No 1118(1980).
- [6] Skundric, P D, Medovic, A H, Kostic, M M, Jovanovic, R S and Popovic, B B: 'Biologically-activated fibres, obtaining and uses' (in Serbian), Hemijska vlakna, Vol 36 No 1-4 ,pp 37-47(1996).
- [7] Petar Skundric, Adela Medovic¹, Mirjana Kostic; Fibrous Systems with Programmed Biological- Activity And Their Application Medical Practice, Journal, Vol. 2, No2, (2002).
- [8] Yasid Sebia- Développements et santé, Bulletin d'information Technologique du C.L.T.S, N°13 Septembre (2004).
- [9] Draft Guideline for Environmental Infection Control in Healthcare Facilities, 2001. [http : WWW.cd- c.gov/ncidod/hip/enviro/guide.htm](http://www.cdc.gov/ncidod/hip/enviro/guide.htm).
- [10] Rebecca E. Ibach and Roger M. Rowell, Wood Preservation Based on In Situ Polymerisation of Bioactive Monomers, Holzforshung, Vol.55N°.4, 358-364 (2001).
- [11] Vigo, T.L. In Manmade Fibers : Their origin and Développement; Seymour, R. B., Porter, R.S., Eds.; Elsevier Appl.Sci.: New York,; p214 (1992).
- [12] Vigo, T.L. In Biotechnology and Bioactive polymers; Cebelein, C., Carraher, C., Eds.; Plenum Press: New York,; p224 (1994).
- [13] Worley, S.D.;Sun,G.Trends Polym Scien, 11,364 (1996).
- [14] Sun, G. In Bioactive Fibers and Polymers; ACS Symposium Series 792; Edwards , J.V ;Vigo, T.L, Eds.; American Chemical Society: Washington, DC,p243 (1998).
- [15] F. Khan, S.R. Ahnad, J. Appl. Polym. Sci. 65, 459 (1997).
- [16] Elisabetta Princia,. Silvia Vicinia, Enrico Pedemontea, Alessandro Mulasa, Enrico Franceschia, Giorgio Lucianoa, Vincenzo Trefilettib, Thermal analysis and characterisation of cellulose grafted with acrylic monomers, Thermochimica Acta 425 173–179 (2005).

- [17] Holme, I.J Text Inst, 84, 520 (1993).
- [18] Bajaj, P. J. Appl ,Polym. Sci,83, 631(2002),.
- [19]T.Ramachandran, Rajendrakumar, R. Rajendran, Antimicrobial Textiles- an Overview, May 31,(2004).
- [20]François N. R. Renaud. Jean freaney, les textiles antimicrobiens, pour la science. N°266, Décembre(1999).
- [21] Minghua Ma, Gang Sun, Antimicrobial cationic dyes. Part 3: simultaneous dyeing and antimicrobial finishing of acrylic fabrics, Dyes and Pigments 66,33-41(2005).
- [22] Massi L., Guittard F., Geribaldi S., Levy R., Duccini Y. Antimicrobial proprieties of highly fluorinated bis- ammonium salts. International Journal of Antimicrobial Agents; 21, 20-26, (2003).
- [23]Zana, R. and Talmon, Y. Dependence of aggregate morphology on structure of dimeric surfactants. Nature 362, 228-230, (1993).
- [24]Bessems. E., the effect of practical conditions on the efficacy of disinfectants, International Biodeterioration and Biodegradation; 41:177-183 (1998).
- [25] Formhals A., US Patent; 1, 975, 504 (1934).
- [26] Kazim Acatay, Eren Simsek, Mert Akel, Yusufz. Menciloglu, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Electrospinning of Low surface Energy Quaternary ammonium salt Containing Polymers and their antibacterial Activity 2005;97-106.
- [27]La revue trimestrielle du Réseau ECRIN – n°56-Mai 2004, inist (les textiles antibactériens), dossier.
- [28]Michel Bourgeois, ENSCR, Mieux Combattre les bactéries Biomatériaux à ITF- Lyon, TUT-2^{ème} trimestre 1992-N°4.
- [29] Hebeish, A.; El-Hilw, Z. H. Color Technol,117, 104, (2001).
- [30] Reuscher, H.; Hinsenkorn, R. JInclusion Phenom Mol Recognit Chem, 25, 191(1996).
- [31]Pierandrea Lo Nostro, Laura Fratoni, Francesca Ridi, Piero Baglioni, Surface Treatments on Tencel Fabric: Grafting With β - Cyclodextrin, Journal of Applied Polymer Science, Vol.88, 706-715(2003).
- [32]Yang, Y.Q.; Ladisch, C. M. Text Res J 1993, 63, 283..
- [33] Loftsson, T.; Masson, M. Int J Pharm, 225, 15, (2001)
- [34]Szejtli, J.; Osa, T. Comprehensive Supra molecular Chemistry; Elsevier: Oxford,;Vol.3. (1996)
- [35] Saenger, W. Angew. Chem., Int. ed. Engl., 19, 344, (1980).
- [36] Villiers, A. C.R. Acad. Sci .Paris. 112, 536, (1891)..

- [37] Sandrine Weisse., Complexes Cyclodextrines /ester de Vitamine A: stabilisation, solubilisation et promotion de l'absorption cutanée. Thèse de Doctorat N°741, Université Paris XI14 Octobre 2002.
- [38] Szejtli, J. Inclusion Compounds; Atwood, J., Davies, J., Mac Nicol, D., Eds.; Academic Press: London, 1984; Vol. 3, chapitre 11.
- [39] Hori, K.; Hamai, S. J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem. 1999, 34, 245–252.
- [40] Harada A.; Kamachi M. Macromolecules 1990, 23, 2821
- [41] Douhal, A. Chem. Rev. 2004, 104, 1955-1976.
- [42] Shuai, X.; Porbeni, F.E.; Wei, M.; Shin, I.D.; Tonelli, A. E. Macromolecules, 34, 7355 (2001).
- [43] Freudenberg, K., Cramer, F. & Plieninger, H. (1953). 895769.
- [44] E. M. Martin Del Valle, Cyclodextrins and their uses: a review, Process Biochemistry 391033.1046, (2004).
- [45] Duchene, D. Cyclodextrins and Their Industrial Uses; Editions de Santé Paris, 1987.
- [46] Thammarat Aree, Narongsakchaichit, Crystal structure of β -Cyclodextrin- benzoic acid inclusion complex, carbohydrate Research 338 439-446, (2003).
- [47] Crini, G., Morcellet, M., Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins. J. Sep. Sci. 25, 1–25. (2002)
- [48] Delval, F., Crini, G., Morin, N., Vebrel, J., Bertini, S., Torri, G., The sorption of several types of dye on crosslinked polysaccharides derivatives. Dyes & Pigments 53, 79–92, (2002)
- [49] Grégorio Crini, Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin polymer, Bioresource Technology 90 193–198, (2003).
- [50] Brian George, leader; Muthu Govindaraj, Hitoshi Ujiie (PhilaU); Harold Freeman, Sam Hudson (NC State), Integration of Fabric Formation and Coloration Processes, National Textile Center Research Briefs – Chemistry Competency: June 2004.
- [51] Savarino, P.; Viscardi, G.; Quagliotto, P.; Montoneri, E.; Barni, E. Dyes Pigments, 42, 143, (1999)
- [52] Geline Stage, Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2002.
- [53] Michel Legall, Methodes de greffage de la cellulose Bull. Scien. ITF, V. 2, 1973.
- [54] Shin, K. and H. Kubota., Water absorbing characteristics of acrylic acid grafted carboxymethyl cellulose synthesized by photo grafting. J. Appl. Polym. Sci., 60: 1965-1970, (1996).

- [55] Okieimen, F. E., Preparation, characterization and properties of cellulose-polyacrylamide graft copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 89: 913-923. (2003).
- [56] S. Vicini, E. Princi, E. Pedemonte, *Recent Res. Dev. Macromol.* 6 59. (2002)
- [57] Gurdag G.; Y. MuzaFFer; A. Gurkaynak, Graft copolymerization of acrylic acid on cellulose, *Reaction Kinetics of copolymerization. J. Appl. Polym. Sci. Vol. 66*, pp. 929-934, 1997.
- [58] Lazart M., Bleka T et Rychly J . «Chemical Reaction of Naturel and Synthetic Polymers » Ellis. Horwood Series in Polymer Science and Technology. Willey New York. 1989.
- [59] F. Poncin- Epailard, G. Legeay and J-C. Brosse., [Plasma Modification of cellulose Derivatives As Biomaterials] *J. Appl. Polym. Sci.* 44, 1513 (1992).
- [60] T. Devanne “Vieillissement Radiochimique d’un Réseau Epoxyde” Thèse de doctorat 2003. Ecole Nationale Supérieure d’ARTS Et métiers Spécialité Mécanique et matériaux.
- [61] O’Donnel » Effets of radiation on High Technology polymers » chapitre 1, American Chemical Society. Symposium Series, New York 1989.
- [62] Arthur J.C., Mares T., Hinojosao- *Text. Res. J.*, Vol.7, 36, 1967, p. 630.
- [63] U.J. Kim, S. Kuga, M. Wada, T. Okano, T. Kondo, *Bio macromolecules* 1 (2000) 488.
- [64] Isabelle Hulak, *Modification du Comportement de Surface des polymères par greffage*, XIII Journées Technologique, Les polymères à usage biomédical, 1999.
- [65] M.L. Burstall, C.E. Butler, C.C. Mollett, *J. Inst. Paper Conserv.* 10 (1986) 95.
- [66] Normand F., *Etude des interactions entre les espèces actives de la post- décharge spatial d’une décharge micro-onde d’oxygène et les polyolefines, dans le but d’améliorer les propriétés de mouillabilité et d’adhésion*, Thèse de Doctorat, Université de Paris- Sud Centre d’ORSAY, 1991, p22-35.
- [67] D.T. Clark , *In Polymer Surfaces*, Ed. D.T. Clark and W.J. Feast , Wiley, New York, p.345(1978).
- [68] T. Yuranova, A.G. Rincon, A. Bozzi, S. Parra, C. Pulgarin, P. Albers, J. Kiwi, *Antibacterial textiles prepared by RF-Plasma and Vacuum- UV mediated deposition of Silver*, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 161(2003) 27-34.
- [69] Petit- Boileau S. ” préparation de surface du PET avant métallisation: Etude et Comparaison des procédés Laser excimere et plasma hors équilibre”, Thèse de Doctorat, Université Paris6, 2003, P43-50.
- [70] Bertolotti, M. *Maser and Lasers: An Historical Approach*, Bristol et Philadelphie, Adam Hilger, (1983), p 268.

- [71] Bhattacharya, B. N. Misra, Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications, Prog. Polym.Sci.29 (2004) 767-814.
- [72] E. Herrmann, Rewet Improvement in diapers. An approach via Sap Properties, Intern. Nonwoven Congress, EDANA Index 96, Geneva, 1996.
- [73] M.H. Infante, M. Diz, A. Manresa, A. Pinazo and P. Erra, Microbial resistance of Wool fabric treated with bis-Quats Compounds- Journal of appl. Bacteriology, 81,212-216 (1996).
- [74] Young- A. Son, Gang Sun, Durable Antimicrobial Nylon 66 Fabrics :Ionic Interactions With Quaternary Ammonium Salts. Journal of Applied Polymer Science, Vol.90, 2194-2199(2003).
- [75] T. Budtova; N.G. Benilkevitch; I.S. Suleimenov; S.Y. Frenkel Concentration redistribution of low-molecular weight salt of Metals in the presence of a swelling polyelectrolyte hydrogel. Polymer, N°34, 5154-5156, (1993).
- [76] Pavlikova- Moricka M, Lacko I, Devinsky F, Masarova L, Mlynarcik D. Folia Microbiol 1994;39(3):176.
- [77] Devinsky F, Kopecka- Leitmanova A, Sersen F, Balgavy P. J Pharmac. 1990; 42: 790.
- [78] Hugo WB. JAppl Bacteriol 1967; 30(1):17.
- [79] Latlief MA, Goldsmith MT, Friedl JI, Stuart LS. J Pediatr 1951;39:730.
- [80] Mellye., Genest P.C., Gilmore M.E., Little., Pophamd. L., Driksa. And Setlowp. Analysis of the proprieties of spores of Bacillus Subtilis prepared at different temperature. Journal of Applied Microbiology, 92, 1105-1115.(2002).
- [81] L. Rebenfeld, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 6, pp. 691, H.F. Mark, C.G. Overberger, G. Menges and J.J. Kroschwitz Eds, J. Wiley, New York, 1985.
- [82] Jian- Tao Zhang. Shi- Wen Huang. Ren- Xizhuo, Preparation and Characerisation of Novel temperature Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide-Co- acryloyl β -Cyclodextrin) Hydrogels with Fast Shrinking Kinetics, Macromol. Chem. Phys.2004.205.107-113.
- [83] C.C. Chen; J.C. Vassalo; P.K. Chatterjee, Synthetic and Natural Absorbent Polymers, Absorbency, 197, Elsevier Sci. Pub. Amsterdam, 1985.
- [84] Russell, A.D., Chopra, I., Understanding Antibacterial Action and Resistance, 2nd Edition, Ellis Horwood, London (Chapter 3), 1996..
- [85] Eun-Soo Parka, Woong-Sig Moonb, Min-Jin Songc, Mal-Nam Kimc, Kyoo-Hyun Chungb, Jin-San Yoona; Antimicrobial activityof phenol and benzoic acid derivatives International Biodeterioration & Biodegradation 47 209–214, (2001).