

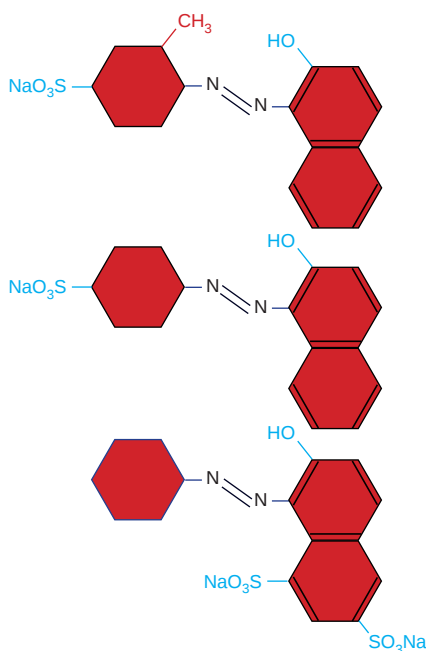
supprime les liaisons qui se rompent dans l'eau, de sorte que les macromolécules ne glissent plus les unes par rapport aux autres.

De même, par cette technique, on peut fixer une forme, tel un pli de pantalon. En pratique, on mouille le tissu afin de faire gonfler les zones amorphes. Puis, lorsque les zones amorphes sont mises à la forme voulue sous une presse à repasser, on réalise une réaction chimique. Elle est irréversible.

Cette technique d'apprêt sur le coton n'est qu'un exemple parmi cent autres. Modifier le toucher, le brillant, le comportement au feu, à la moisissure, à la lumière, etc. impose des transformations physico-chimiques. Ces traitements doivent pouvoir se combiner : on veut souvent produire un tissu qui soit à la fois ignifuge, infroissable et antitache.

Comment conférer cette dernière propriété? En évitant que les corps gras ne mouillent le tissu, c'est-à-dire ne s'étalent et ne pénètrent entre les fibres. Contrairement à la teinture, on doit ici traiter les fibres en surface. Pour empêcher le mouillage par des corps gras, une bonne solution consiste à disposer à la surface des textiles des produits ayant une énergie de surface très faible. L'effet est analogue à celui qui est mis en œuvre dans les poêles anti-adhésives : on obtient celles-ci en frittant du polytétrafluoréthylène (PTFE, ou Téflon) en poudre. Le PTFE est une substance dont l'énergie de surface est inférieure à celle des corps gras, de sorte qu'ils ne la mouillent pas. Cependant cette substance n'est pas directement applicable sur les tissus : lors du frittage, indispensable à la constitution des fibres, elle transformerait complètement le toucher du textile.

Les ennoblisseurs ont trouvé un apprêt antitache différent : ils utilisent de grosses molécules qui restent en surface, apportant des groupes chimiques qui confèrent au tissu les propriétés du PTFE. Par exemple, une longue molécule où tous les atomes de carbone sont liés à des atomes de fluor, à l'exception d'un seul, qui porte un groupe acide carboxylique ($-\text{COOH}$), s'adsorbe à la surface du coton par le groupe acide ; le tissu ne se mouille alors plus, parce qu'il ne présente à son environnement que des groupes fluorés hydrophobes.



6. CES TROIS MOLÉCULES ont une structure colorante commune, mais les groupes qui y sont greffés donnent des propriétés différentes d'adhérence aux fibres. Les groupes hydroxyle ($-\text{OH}$) et sulfonate ($-\text{SO}_3\text{Na}$) sont hydrophiles, tandis que les groupes méthyle ($-\text{CH}_3$) sont hydrophobes. En modifiant ainsi la structure chimique des colorants, on règle leur affinité pour les divers tissus.

L'application d'un traitement antitache impose d'abord de bien choisir l'agent de dispersion de l'agent antimouillant. Cet agent n'étant pas soluble dans l'eau, on doit employer conjointement des molécules tensioactives. Cependant, si ces molécules tensioactives restent sur le tissu, après le traitement, elles risquent de favoriser le mouillage du tissu par l'huile. On doit donc choisir un tensioactif qui puisse s'évaporer avec l'eau, tel le butanol (un alcool dérivé du butane).

Remarquons, de surcroît, que si l'ennoblissement est une science compliquée, la lessive devrait l'être aussi :

lorsque nous lavons une nappe traitée antitache, les adoucissants risquent de détruire l'effet du traitement antitache. En effet, certains adoucissants sont des ammonium quaternaire alkylé, c'est-à-dire des molécules composées d'un atome d'azote chargé positivement, lié à un atome d'hydrogène et à deux chaînes hydrocarbonées. L'atome d'azote s'adsorbe sur le coton qui présente alors des chaînes hydrocarbonées hydrophobes, sur lesquelles les corps hydrophiles glissent. Toutefois le mouillage par les corps gras est alors favorisé, ce qui détruit l'effet du traitement antitache. La formulation des lessives est donc compliquée par les ennoblissements demandés par les utilisateurs.

Dans les années 1950 et 1960, les traitements des tissus étaient quasiment limités à la teinture, et les usines avaient un aspect archaïque : grosses cuves d'eau fumantes, rejets aqueux et atmosphériques abondants. On ne parlait d'ailleurs pas d'ennoblissement, mais de manutention. Le personnel était surtout choisi pour son expérience, et les conducteurs de machine opéraient à l'intuition : ils savaient que, si la bonne couleur n'était pas obtenue, ils devaient ajouter du sel ou de l'acide (qu'on ne dosait pas). Les traitements n'étaient pas reproductibles.

Aujourd'hui on ne travaille plus sur stock, et les traitements doivent être reproductibles. En outre, l'industrie textile a également voulu améliorer le rôle du textile, pour l'adapter mieux à ses fonctions. La couleur (qui doit être plus résistante que par le passé) ne suffit plus ; on pratique des traitements beaucoup plus complexes, mais à des prix qui ne doivent pas augmenter. Jamais la recherche en physico-chimie fondamentale n'a été aussi nécessaire.

Paul VIALIER est professeur de chimie à l'École nationale supérieure des industries textiles de Mulhouse.

M. PETER et H.K. ROUETTE, *Grundlagen der Textilveredlung*, Deutscher Fachverlag, 1989.

Giles Laboratory Course in Dyeing, Monographie de la Society of Dyers and Colourists, Perkin House - Bradford, England, 1989.

P. VIALIER, *Energy Uses in the Textile*

Finishing Industry, Comett-Eurotex, Guimaraes, 1990.

P. VIALIER, *Heat Transfers in the Textile Finishing Industry*, Comett-Eurotex, Guimaraes, 1991.

G. FISCUS et D. GRUNEWALD, *Ennoblement Textile*, Guide complet, Éditions High Tex. BP 5 - Sausheim, 1993.

P. VIALIER et C. JORDAN, *Teinture à la continue : le queutage des pièces*, in *L'industrie textile*, n° 1305, pp. 1-3, janvier 1999.

Du crustacé au tissu

ALAIN DOMARD

On utilise la chitine de la carapace des crustacés pour confectionner des tissus utiles en médecine et pour ennoblir des textiles spéciaux.

Les organismes vivants fabriquent d'innombrables molécules qui intéressent l'industrie chimique : la cellulose des végétaux est utilisée dans l'industrie du papier et dans l'industrie textile (pour la confection du coton, par exemple) ; l'amidon des céréales ou des tubercules est le principal constituant des féculs et des farines alimentaires, et on l'utilise aussi pour la fabrication d'emballages ou de colles ; et nombre de molécules biologiques sont les principes actifs des médicaments.

Aujourd'hui, l'industrie textile s'intéresse à une molécule abondante dans les organismes vivants : la chitine. On estime qu'il s'en synthétise 10 à 100 milliards de tonnes par an : la molécule constitue la structure du squelette externe des crustacés et des insectes, et c'est un composant majeur de la matière fibreuse de la paroi cellulaire de champignons, d'algues, etc. En revanche, elle est totalement absente de tous les végétaux terrestres ou des animaux supérieurs (mammifères, poissons, oiseaux...).

La chitine fut découverte en 1811 par le chimiste français Henry Braconnot (1780-1855), alors qu'il étudiait la composition chimique des champignons supérieurs au Jardin botanique de Nancy, dont il était le directeur. Cette découverte, antérieure de 30 ans à celle de la cellulose, fait de la chitine le polysaccharide (ou « sucre » complexe) le plus anciennement connu. En 1823, un deuxième Français, A. Odier lui donna son nom de chitine, du grec *chitos*, qui signifie tunique ou enveloppe. Un dérivé de la chitine, le chitosane, très rare dans la biomasse (on ne le trouve que chez certains champignons ou certaines levures), fut découvert en 1859 par un troisième chimiste français, Claude Rouget, qui traitait la

chitine par de la potasse concentrée et chaude ; il obtenait un résidu qui, contrairement à la chitine, était soluble dans les acides dilués.

Quel que soit l'organisme qui synthétise la chitine, celle-ci, comme la cellulose, est toujours produite sous forme de fibres. D'où la question évidente : la chitine et le chitosane pourraient-ils également servir à la réalisation de fibres textiles ?

À l'état natif, la chitine est souvent accompagnée d'une proportion notable de matières minérales et de protéines : aussi ne peut-on pas l'utiliser directement pour des applications textiles. Nous verrons que les

particularités chimiques de la chitine et du chitosane, ainsi que le type de matières premières dont on les extrait, confinent aujourd'hui les fibres à base de chitine ou de chitosane à des usages spéciaux : le coût élevé de la chitine et du chitosane, par rapport à la cellulose, limite leurs applications à des secteurs à haute valeur ajoutée.

Toutefois, les cours de ces polymères n'ont cessé de décroître au cours des 20 dernières années et pourraient, dans les conditions actuelles de production, se stabiliser à environ 40 francs par kilogramme pour le chitosane. De surcroît, les propriétés biologiques de ces molécules en font des constituants de choix pour la réalisation de textiles utiles en médecine. L'ère des textiles à base de chitine ne fait que commencer.

Une valorisation de déchets

Les cuticules du zooplancton (notamment les petites crevettes qui constituent le krill) sont la source la plus importante de chitine. Toutefois la pêche de ces organismes minuscules (quelques millimètres de longueur) est trop difficile pour qu'on puisse utiliser industriellement leur chitine. On valorise plutôt les déchets des conserveries de crustacés (carapaces de crevettes ou de crabes), où la concentration en chitine est comprise entre 8 et 33 pour cent.

Comme dans les industries qui récupèrent la cellulose du bois, on élimine d'abord les composants minéraux et organiques qui accompagnent la molécule : on dissout la partie minérale (essentiellement du carbonate de calcium) à l'aide d'acide chlorhydrique, puis on attaque le produit à la soude en chauffant légèrement afin d'éliminer les protéines.



1. LE CHIMISTE HENRY BRACONNOT (1782-1855), qui dirigeait le Jardin botanique de Nancy, découvrit la chitine en 1811.

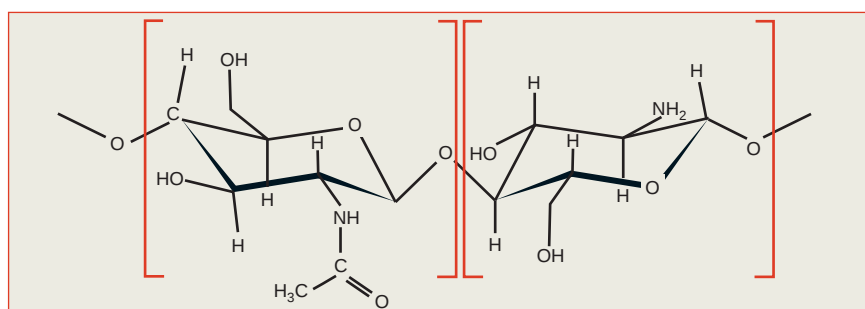


Après lavage, neutralisation et séchage, on obtient un matériau fibreux, composé de chitine dont la structure a été légèrement endommagée.

On obtient de meilleurs résultats à partir des endosquelettes de céphalopodes, telles les «plumes» de calmars, parce que la concentration en chitine y est supérieure (environ un tiers) et que leur très faible concentration en carbonate de calcium (environ 0,5 pour cent) rend inutile l'étape de déminéralisation : la chitine est moins dégradée. Malheureusement, les difficultés d'approvisionnement, font que cette source n'est presque pas exploitée.

Le chitosane a une structure chimique analogue à celle de la chitine, mais une partie des groupes latéraux acétylamide ($-NHC(O)CH_3$) est remplacée par des groupes amine ($-NH_2$) : on dit qu'ils sont désacétylés. Le chitosane s'obtient après une ou deux opérations, selon le degré de désacétylation souhaité, par attaque de la chitine à la soude concentrée (30 à 45 pour cent), à une température d'environ 100 °C pendant une à trois heures.

Les tentatives d'amélioration de ce procédé n'ont pas débouché sur une évolution notable des méthodes industrielles ; à une ou deux exceptions près,



2. LA CHITINE ET LE CHITOSANE sont des polysaccharides, c'est-à-dire des enchaînements des sucres nommés glucosamine (à droite dans la formule) et N-acétylglucosamine (à gauche). La chitine et le chitosane, présents dans de nombreux organismes (crustacés, insectes, champignons, etc.), diffèrent par le degré d'acétylation, supérieur à 60 pour cent pour la chitine, inférieur pour le chitosane.

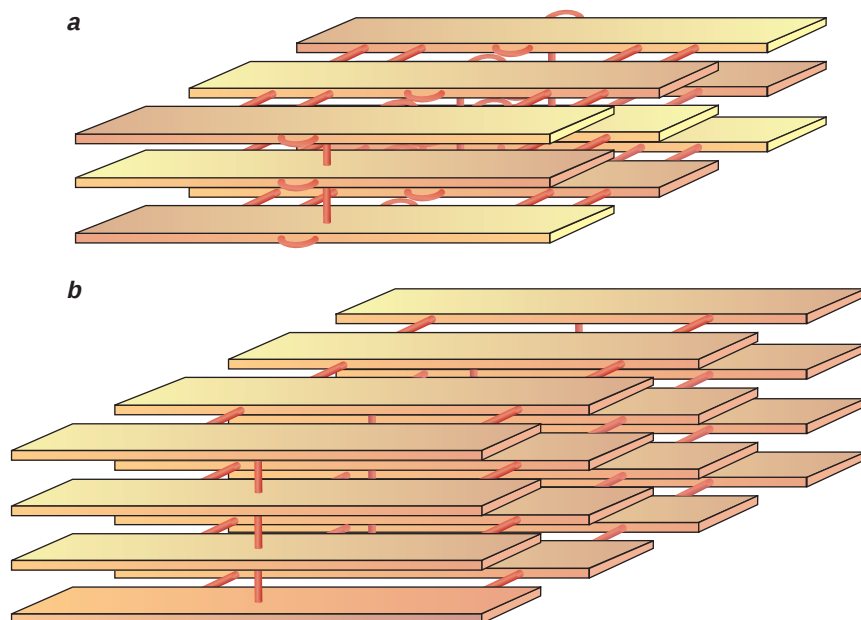
cette production est assurée artisanalement par une nuée de petites entreprises dont les productions dépassent rarement cinq tonnes de chitosane par mois.

Une fois la chitine et le chitosane obtenus, une succession de traitements du matériau brut conduit au textile. Ces traitements sont fondés sur une bonne connaissance de la composition chimique de la chitine et du chitosane.

La famille chimique de ces deux molécules est celle des glycosaminoglycanes, où l'on trouve aussi l'acide hyaluronique et les chondroïtines, molécules respectivement présentes

dans le liquide synovial et dans le cartilage.

Les molécules de cette famille sont des copolymères, c'est-à-dire que deux sucres élémentaires s'enchaînent. Dans le cas de la chitine et du chitosane, ces «monomères» sont la glucosamine (du glucose portant le groupe amine $-NH_2$) et la N-acétylglucosamine (NAG), où le groupe amine est acétylé. Ces deux unités de base sont réparties au hasard et leurs proportions respectives distinguent la chitine et le chitosane : on nomme chitine les polymères dont le degré d'acétylation est supérieur à 60 pour cent, et chitosane les polymères moins acétylés.



3. LES CHÂÎNES DE CHITINE ou de chitosane se disposent de deux façons différentes : en configuration alpha (a), les chaînes d'une même couche sont antiparallèles (le sens des molécules est représenté par les dégradés), et associées par des liaisons hydrogène nombreuses (*traits rouges*). Dans la configuration bêta (b), les chaînes sont parallèles, et les liaisons hydrogène plus lâches ; la dissolution de la chitine en configuration bêta est plus aisée (cette configuration est plus rare ; c'est celle que l'on trouve dans les endosquelettes des céphalopodes).

Cette acétylation est importante pour la structure des textiles réalisés, car le groupe acétyle, volumineux, rigidifiant la chaîne, perturbe le repliement des polymères. Nous verrons qu'elle explique aussi les propriétés biologiques utiles qu'ont les matériaux à base de chitine et de chitosane dans les organismes vivants.

À l'état natif, la chitine est fortement cristalline et, selon l'origine, elle existe sous deux formes. Dans la première, nommée chitine alpha, les chaînes sont alignées mais en sens inverse (voir la figure 3). C'est la forme la plus abondante, puisque c'est elle qui constitue, notamment, la cuticule des arthropodes et des parois cellulaires des champignons. Les molécules se tiennent par de nombreuses liaisons hydrogène, entre les atomes d'hydrogène d'une chaîne, et des atomes d'oxygène ou d'azote d'une chaîne voisine.

D'autre part, la chitine bêta, présente dans les endosquelettes des céphalopodes, est composée de chaînes toutes parallèles et dans le même sens ; l'empilement est alors plus compact, mais le matériau est moins résistant, parce que les distances entre les atomes qui établissent des liaisons hydrogène sont augmentées et que ces liaisons sont moins nombreuses.

Ces répartitions de chaînes expliquent pourquoi la chitine des céphalopodes est plus facile à extraire que celle des crustacés : les réactifs peuvent s'immiscer entre les chaînes, et ils doivent rompre moins de liaisons hydrogène pour séparer les polymères. On peut même hydrater la chitine bêta

sans la solubiliser afin de former des films par les mêmes procédés que ceux qui sont employés dans l'industrie du papier. Malheureusement cette structure est totalement détruite par dissolution, et la chitine régénérée à partir d'une solution recristallise uniquement sous la forme alpha.

Pourquoi la nature produit-elle de la chitine bêta, alors que la forme alpha semble être la plus stable ? La question n'est pas seulement académique : en maîtrisant les empilements, on détermine les produits que l'on obtient à partir de la chitine ou du chitosane. La réponse doit être trouvée dans le type particulier de matériaux que produisent les animaux : on suppose que, dans la chitine bêta, les chaînes sont produites simultanément et en continu, dans un unique organite intracellulaire, où elles s'assemblent spontanément, lorsqu'elles sont extrudées sous forme de fibres parallèles vers l'extérieur. Dans le cas de la chitine alpha, les chaînes seraient repliées sur elles-mêmes avant assemblage et extrusion.

Le filage industriel de la chitine ou du chitosane s'effectuant toujours à partir de solutions, les fibres industrielles sont nécessairement toujours sous la forme alpha. Néanmoins, les chimistes cherchent des procédés pour élaborer des matériaux à partir de chitine bêta de masse moléculaire très élevée : on produirait ainsi des



4. L'EXTRACTION DES PLUMES DE CALMARS est une opération longue, qui ne s'effectue que dans des pays où la main-d'œuvre est bon marché. On obtient ainsi du chitosane presque pur.

fibres textiles de ténacité supérieure à celle que l'on obtient aujourd'hui.

Trois états physiques

Comment dissocier les agrégats naturels de ces polysaccharides, afin de filer ensuite des fibres? Nous avons rapidement esquissé le procédé, mais la chimie révèle un large champ, en même temps qu'elle indique les impossibilités.

Comme les molécules de chitine sont liées par un réseau de liaisons hydrogène trop dense pour que l'on puisse simplement fondre le matériau, les chimistes doivent d'abord mettre les molécules en solution ou sous la forme de gels. Toutefois, la chitine et le chitosane portent de nombreux groupes chimiques qui peuvent établir un réseau très dense de liaisons hydrogène et d'interactions hydrophobes (entre des groupes chimiques qui ne sont pas solubles dans l'eau : quand la molécule est tout entière dans l'eau, ces groupes se rassemblent). Ainsi, quel que soit le degré d'acétylation, ni la chitine ni le chitosane ne sont insolubles dans les solvants organiques classiques.

Dans l'eau, le problème est différent pour le chitosane et pour la chitine. Lorsque le degré d'acétylation est inférieur à 60 pour cent (chitosane), on obtient la dissolution dans l'eau par une acidification (voir la figure 6) : l'ajout

d'ions hydrogène positivement chargés H^+ aux nombreux groupes amine $-NH_2$ de la chitine conduit à une ionisation de ces derniers ($-NH_3^+$). Portant ainsi une forte charge électrique, les molécules de chitosane se séparent, parce que les répulsions électrostatiques sont plus fortes que les liaisons hydrogène ; simultanément, les chaînes moléculaires se déplient, et les sites positivement chargés s'entourent de molécules d'eau.

On règle cet effet à l'aide d'ions négatifs que l'on ajoute à la solution : en venant entourer les ions positifs de la chitine, ces ions négatifs écrantent les répulsions électrostatiques et limitent l'expansion des chaînes ; de la sorte, on diminue la viscosité des solutions, et l'on facilite le filage. En pratique, on ajoute simplement un électrolyte simple (tel le chlorure de sodium, le sel de table, qui libère à la fois des ions sodium, positivement chargés, et des ions chlorures, négativement chargés) ou l'on acidifie le milieu à un pH inférieur à deux (le pH, qui mesure l'acidité d'un milieu, est compris entre 0, pour les milieux très acides, et 14 pour les milieux très basiques).

Une solubilisation difficile

Dans cette gamme des degrés d'acétylation inférieurs à 60 pour cent, les comportements varient considérablement : le polymère totalement

désacétylé n'est soluble qu'en milieu acide (aux pH compris entre 2 et 6), tandis que le polymère acétylé à 50 pour cent est soluble dans l'eau quelle que soit l'acidité : les groupes acétyl rigidifient les molécules, évitant que celles-ci ne s'emboîtent les unes dans les autres de façon compacte, liées par de fortes liaisons hydrogène.

Ainsi, on utilise plutôt le chitosane très désacétylé pour des applications textiles : ce type de polymère est solubilisé facilement dans une solution dont le pH est voisin de 4, puis, après passage au travers d'une filière ou enduction d'un système textile, la forme solide est régénérée par élévation du pH au-dessus de 6. Les propriétés mécaniques sont excellentes.

Lorsque le degré d'acétylation est supérieur à 60 pour cent – c'est-à-dire dans le cas de la chitine –, le polysaccharide n'a plus assez de groupes susceptibles de se charger, et il n'est soluble sans décomposition que dans des solvants organiques particuliers, auxquels on doit ajouter du chlorure de lithium. Ce dernier s'introduit entre les molécules et détruit les liaisons hydrogène par liaison aux groupes hydroxyles ($-OH$). Ce type de traitements est celui qu'utilisent classiquement les industriels qui s'intéressent aux applications textiles de la chitine. L'état solide est alors régénéré par ajout d'alcools ou de cétones, qui se dissolvent dans le solvant et réduisent la solubilité de la chitine, laquelle précipite en fibres.

La solubilité de la chitine, comme celle de tous les polymères, décroît lorsque la longueur de la chaîne augmente : les enchaînements de huit monomères sont solubles dans l'eau, quelle que soit son acidité, en concentrations quelconques ; en revanche, lorsque le nombre de monomères enchaînés est supérieur à huit, les comportements deviennent ceux que nous avons considérés précédemment. Cette observation explique que les diverses sources industrielles de chitine et de chitosane, qui renferment des molécules comprenant entre 100 et 5 000 monomères, produisent des matériaux et des fils de qualités variées.

D'autres paramètres déterminent les propriétés des solutions. Dans le cas du chitosane, sa solubilité dans l'eau diminue, comme on l'a vu, avec la quantité d'ions dissous (la «force



5. DÉCORTICAGE DES CREVETTES dans l'usine de la Société **France Chitine**, au Nigeria. Les carapaces, qui étaient naguère jetées, sont aujourd'hui récupérées pour la préparation de chitine.

ionique»). On peut aussi modifier son comportement en la plaçant dans des solvants, tels que les alcools polaires, qui se lient au polymère par moins de liaisons hydrogène, ou modifier la température pour modifier la viscosité ou la solubilité.

Les solutions de chitine ou de chitosane ont été beaucoup étudiées, mais elles posent des problèmes techniques variés. Leur forte viscosité, qui augmente avec la masse moléculaire des polysaccharides dissous, impose l'emploi de grandes quantités de solvant, de sorte qu'on récupère ensuite difficilement des extraits secs. Dans le cas de la chitine, les solvants sont toxiques, et les sels de lithium utilisés à concentration élevée (5 à 7 pour cent) rendent les solutions relativement corrosives.

Dans le cas du chitosane, le milieu légèrement acide des solutions risque de dégrader les installations industrielles et le polymère. On résout ces problèmes en travaillant préférentiellement avec des sels de chitosane facilement solubilisés avant leur utilisation. L'opération, très simple, évite

la présence de résidus de solvants toxiques, rédhibitoires pour certaines applications, telle la chirurgie.

Des gels prometteurs

Si les solutions de chitine et de chitosane sont déjà largement utilisées pour la confection de fibres, des gels de ces polysaccharides pourraient conduire à la réalisation de fibres spécialisées.

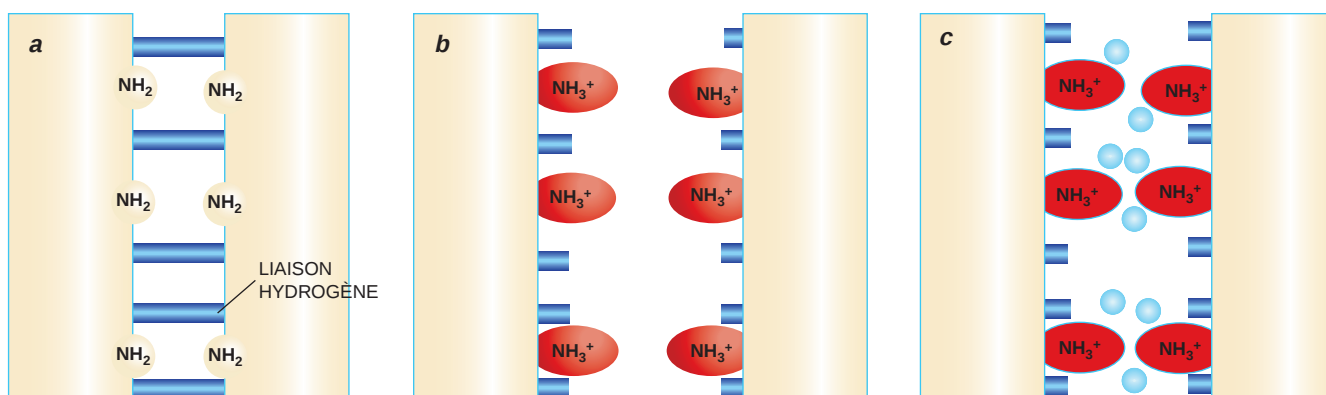
Un gel est un réseau continu, à trois dimensions, où sont piégées des molécules d'un solvant (l'eau dans un hydrogel) et des molécules éventuellement dissoutes dans ce solvant. Par exemple, la confiture est un hydrogel : les molécules de pectine font un réseau qui piège de l'eau et des molécules sapides ou aromatiques. C'est un gel physique, réversible : quand on le chauffe, les molécules de pectine se séparent, laissant une solution, laquelle gélifie à nouveau quand on la refroidit ensuite. Les gels chimiques, eux, sont irréversibles.

Les hydrogels de chitine ne sont pas thermoréversibles, mais ceux de

chitosane peuvent fondre. Dans les deux cas, on obtient ces gels à partir de solutions, en perturbant l'équilibre entre les interactions hydrophiles et les interactions hydrophobes ; les chaînes se lient alors au hasard, grâce à des liaisons hydrogène. On dispose ainsi de systèmes aux propriétés modulables selon le degré d'acétylation, qui s'appliquent, et s'appliqueront de plus en plus, dans des domaines aussi variés que les biotechnologies, l'agriculture, l'agro-alimentaire, la pharmacie, les cosmétiques, les biomatériaux, etc.

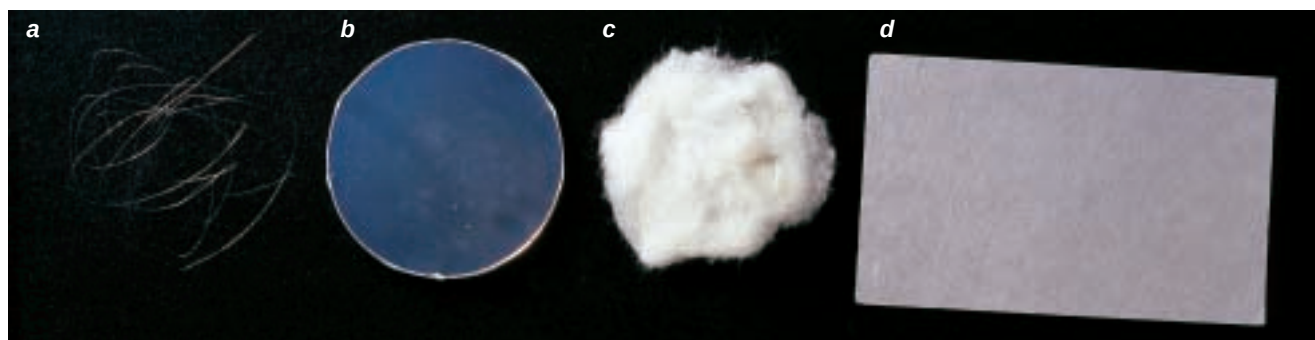
En effet, avec ces gels, on peut fabriquer des matériaux composites qui incluent différents types de matériaux, telles des particules organiques et minérales, et, surtout, on peut préparer des textiles spéciaux pour les diverses branches mentionnées. Les fibres peuvent être de diverses natures, notamment en proportions de chitine et de chitosane.

On fabrique des réseaux interpénétrés : on associe au chitosane et à la chitine d'autres polymères qui gélifient dans des conditions différentes, de sorte



6. POUR SÉPARER les molécules de chitine, fortement associées par des liaisons hydrogène (a), on traite le matériau par de l'acide. La transformation des groupes amine ($-NH_2$) en formes électriquement

chargées provoque une répulsion électrostatique des chaînes (b). On ajuste ces répulsions en ajoutant des ions (en bleu clair, c), qui font un écran électrique entre les charges de même signe.



7. QUELQUES STRUCTURES TEXTILES réalisées à partir de chitine ou de chitosane. Des fils en chitosane pur (a) ont une très bonne régularité et une ténacité prometteuse. Quand on dissout la chitine

ou le chitosane, on obtient des solutions qui peuvent gélifier (b). En filant les solutions et en les coagulant, on obtient des fils à partir desquels on prépare des tissus (c) ou des non tissés (d).

qu'en ajustant les conditions, on modifie le comportement du matériau global. On place facilement dans ces gels de petites molécules, des macromolécules ou des systèmes plus complexes, tels le sang ou des cellules vivantes.

Du liquide au solide

Les endosquelettes de céphalopodes procurent de la chitine bêta, qui peut être traitée de la même façon que la pâte à papier, formant des films aux propriétés équivalentes à celles du papier. À partir des autres matières premières, on obtient des fibres solides par coagulation de solutions à l'aide d'un agent précipitant, puis par lavage et séchage. On peut aussi évaporer le solvant d'une solution : après avoir coulé une solution dans un récipient, on obtient des films ou des plaques ; après lyophilisation d'une solution, d'un gel ou d'un précipité, on obtient des éponges plus ou moins rigides. Dans tous les cas, les matériaux sont semicristallins, et les propriétés mécaniques sont équivalentes à celles des celluloses régénérées de même nature physique.

On produit aussi des microparticules à partir d'émulsions, c'est-à-dire de dispersions de gouttelettes de solution aqueuse de chitine ou de chitosane dans un liquide non miscible à l'eau (par exemple, une huile), et des équipes cherchent à fabriquer des nanoparticules, qui seraient utiles en pharmacie. Ces particules pourraient être associées à des textiles : soit elles apporteraient aux fibres les propriétés intrinsèques de la chitine ou du chitosane, soit elles serviraient à relarguer des principes actifs qu'elles contiendraient.

Les propriétés des différents systèmes solides obtenus à partir de cette série de polysaccharides dépendent de paramètres intrinsèques comme le degré d'acétylation, le degré d'ionisation (la proportion de groupes aminés électriquement chargés), les dimensions moléculaires et le taux de cristallinité. Tous ces paramètres sont parfaitement modulables, ce qui donne une très grande variété de propriétés physiques, chimiques ou biologiques.

Les textiles réalisés à partir de fils de chitine ou de chitosane bénéficient des propriétés chimiques de leurs molécules constitutives. Le chimiste peut modifier ces propriétés de diverses façons.



France Chitine

8. DISSOLUTION DU CALCAIRE présent dans les carapaces de crevette, dans une usine en Inde. Le bain est une solution d'acide chlorhydrique. Le traitement dure environ deux heures à la température ambiante. Il fournit une chitine peu dégradée, dont il faut encore extraire les protéines.

Examinons d'abord le cas des liaisons hydrogène : tous les groupes chimiques liés au squelette de la glucosamine ou de la N-acétylglucosamine peuvent établir des liaisons de ce type. Nous avons vu que ces liaisons déterminent la solubilité et la stabilité des structures cristallines ; elles peuvent également assurer la liaison de la chitine et du chitosane à d'autres polymères naturels comme la cellulose ou les protéines.

La réunion de la chitine avec la cellulose, notamment, augmente l'affinité des fibres de cellulose pour les colorants : utilisé en ensimage, le chitosane favorise la fixation de nombreux colorants, parce que les électrons des groupes qui donnent la couleur (généralement peu liés) peuvent se lier soit aux atomes d'oxygène, soit aux atomes d'azote des glucosamines. Mieux encore, on peut fixer des enzymes (ayant, par exemple, des activités médicales) sur des fibres de cellulose-chitine ou sur un revêtement de fibres recouvertes seulement de chitine, lors d'une opération d'ensimage.

Deuxièmement, les interactions hydrophobes, c'est-à-dire les liaisons entre des groupes chimiques non solubles dans l'eau, représentent une part importante des interactions que les polymères naturels peuvent établir avec d'autres molécules. Dans le cas de la chitine ou du chitosane, ces interactions sont utilisées pour créer des

interactions avec les domaines hydrophobes de certains colorants.

Troisièmement la protonation du groupe amine (ce groupe $-NH_2$ est transformé en $-NH_3^+$) est à l'origine d'interactions électrostatiques fortes. Le chitosane est un polyélectrolyte relativement faible, mais c'est le seul polymère naturel qui ne porte que des charges électriques positives. De ce fait, il forme facilement des complexes avec des polymères qui ne portent que des charges négatives.

Pour les polymères qui portent des groupes très acides, le complexe est définitif : c'est le cas des sulfates, des sulfonates et certains groupes acide carboxylique des polymères synthétiques ou naturels. Ce type d'interaction est classique avec les fibres de cellulose, qui portent toujours des groupes acide carboxylique ($-COOH$). Dans tous les cas, ces complexes, associés aux deux formes précédentes ont pour intérêt de renforcer les propriétés mécaniques, de diminuer l'hydrophilie et de rendre les polymères moins sensibles aux micro-organismes et à leurs enzymes.

Les charges portées par le chitosane, associées dans de nombreux cas à la possibilité de liaisons hydrogène et d'interactions hydrophobes, font de ce polymère un excellent flocculant ou un excellent dispersant (selon la concentration utilisée) de la plupart des dispersions aqueuses :

généralement, les particules organiques ou minérales portent des charges de surface négatives. Cette propriété intéresse l'industrie textile : pour introduire très simplement des particules dans des non tissés de chitine ou de chitosane (des textiles formés par la réunion de fibres, comme le papier), on plonge seulement ces derniers dans des suspensions contenant les particules à déposer.

Enfin la forme amine libre ($-NH_2$) du chitosane permet une liaison de la molécule à de nombreux métaux. On arrive facilement à fixer un atome de métal tous les deux sites glucosamine, ce qui, dans l'exemple de l'uranium naturel permet de capter 0,8 gramme d'uranium par gramme de polymère fortement désacétylé.

L'interaction alors est très forte, de sorte que la coloration par des ions métalliques est excellente. En outre, les textiles de chitosane, en captant les ions lourds, sont aussi des concentrateurs de métaux : on peut les utiliser pour recueillir des métaux à l'état de trace, et détruire les complexes formés par incinération, ne laissant pour cendres que les oxydes métalliques récupérés. Le chitosane à l'état solide (fibre, poudres, films, etc.) peut ainsi être utilisé comme décontaminant, dépolluant. Dans le domaine textile, la fixation de métaux peut être intéressante contre les acariens et contre les micro-organismes. Elle peut aussi être utilisée pour renforcer les propriétés mécaniques des fibres de chitosane.

Biologie et textile

Enfin, la chitine et le chitosane sont des polysaccharides qui intéressent la biologie et la médecine, car ils sont biologiquement actifs : le groupe acétylamide est également présent sur des protéines ou sur des polysaccharides variés de l'organisme.

De surcroît, de nombreuses enzymes dégradent naturellement la chitine et le chitosane, à une vitesse qui dépend du degré d'acétylation. C'est un atout dans les applications biomédicales, notamment, où des biomatériaux utilisés en pansement ou comme implant doivent être éliminés progressivement.

Le chitosane déclenche, en outre, des activités biologiques variées. Quand on donne une très faible quantité de

chitosane (quelques parties par million) à une plante, on renforce la capacité de protection de la plante à l'égard des micro-organismes, voire de certains insectes, et l'on stimule la croissance de toutes les parties de la plante. On envisage des cultures sur des lits de chitosane en poudre ou, mieux, sur des formes textiles homogènes ou mixtes (incluant d'autres polymères).

Dans le domaine animal, les nombreuses expérimentations ont toutes montré que les chitines et les chitosanes favorisent la reconstruction des tissus conjonctifs. Les propriétés responsables de cette activité sont : l'immunostimulation, avec la production d'interféron, d'interleukines et de facteurs de nécrose tumoraux ; la stimulation de la migration de certaines cellules (notamment les fibroblastes) ; la stimulation de la mucoadhésion et l'accroissement de la perméabilité des épithéliums ; l'immobilisation de facteurs de croissance. D'autres propriétés sont également très utiles, notamment dans le cas du chitosane : une activité bactériostatique et fongistatique, et un effet antalgique.

Toutes ces propriétés font de la chitine et du chitosane un matériel particulièrement apprécié dans le domaine de la reconstruction cellulaire ordonnée. Les formes textiles devraient y trouver une part importante, comme c'est déjà le cas d'un pansement cicatrisant très utilisé : la Beschitin.

La chitine dans l'industrie textile

Les propriétés bactériostatiques et fongistatiques, ajoutées aux propriétés acaristatiques de cette série de copolymères laissent envisager de nombreuses applications dans divers secteurs du textile comme ceux des vêtements, de la literie, des revêtements de sols, etc. Parmi les colonies bactériennes sensibles à la présence des chitines et chitosanes, on trouve *Escherischia*, *Pseudomonas*, *Lactobacillus*, *Staphilococcus*, *Micrococcus*, *Enterococcus*, *Clostridium*, etc. Pour les champignons et levures, on trouve : *Candida*, *Fusarium*, *Scombomorus*, *Pseudoscaena*, *Botritis*, *Saccharomyces*, *Pyricularia*, etc. Les chitines et chitosanes inhibent le développement de ces micro-organismes sans engendrer de toxicité.

Si l'intérêt de la chitine et du chitosane dans le domaine textile est clair, les limites de leur utilisation sont de deux ordres : le coût élevé des fibres, en raison du prix de la matière première (surtout dans le cas du chitosane), et les propriétés mécaniques, qui sont aujourd'hui inférieures à ce qu'elles pourraient être. Néanmoins, pour certaines applications médicales directes (tissus absorbants, non tissés, gazes chirurgicales, pansements, fils de suture résorbables, etc.) ou pour des applications spéciales (sous la forme de fibres mélangées, dans des vêtements de sport, des sous-vêtements, la literie, les moquettes, etc., ou encore en revêtement d'autres fibres), ces polymères sont indiscutablement intéressants.

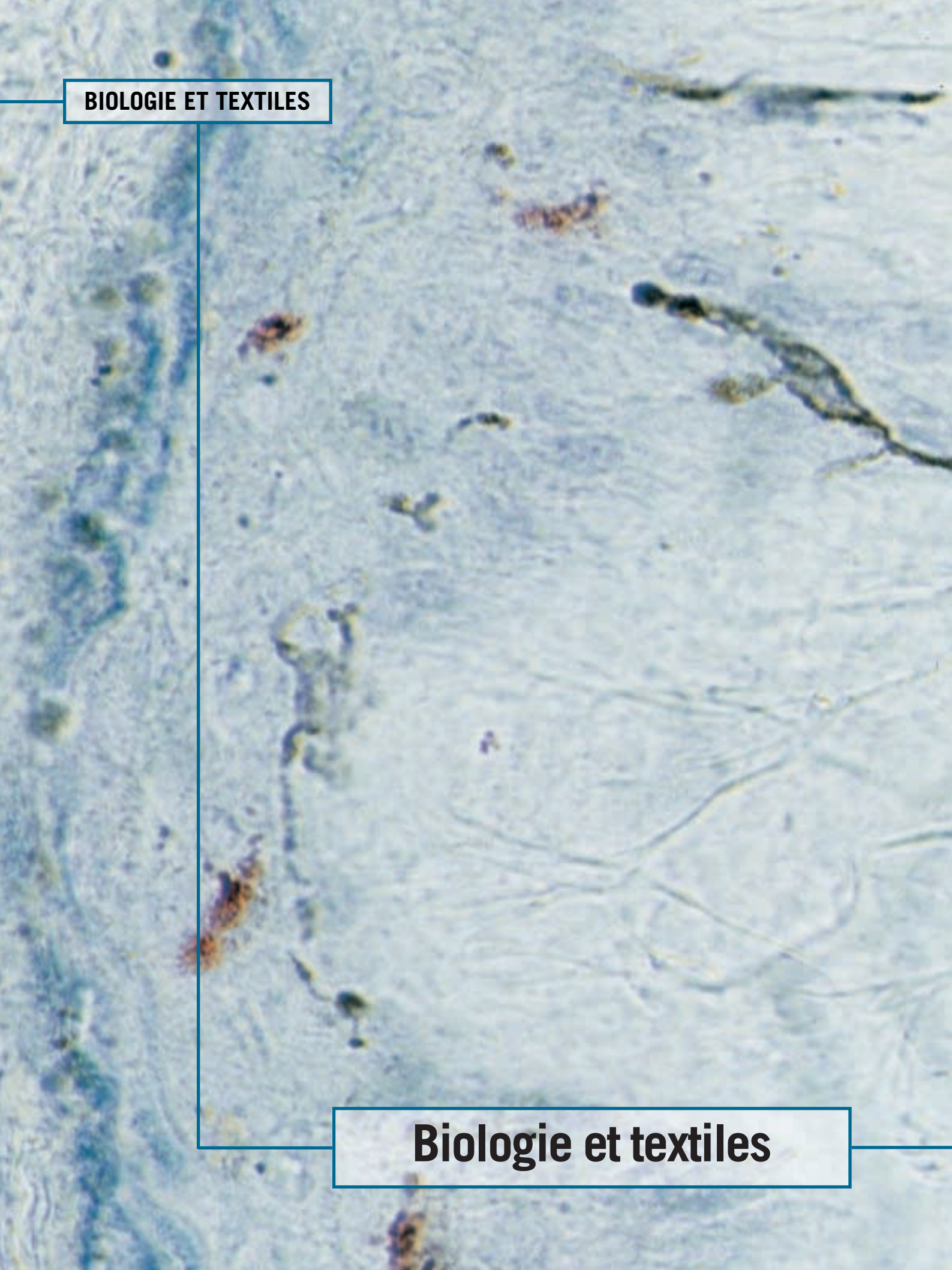
Aujourd'hui, les fils de chitine ou de chitosane ont couramment des ténacités de 2,5 grammes par denier (un denier est le nombre de grammes par 900 mètres de fil), ce qui est largement suffisant pour les applications évoquées précédemment. Toutefois les études récentes sur l'amélioration de la qualité des fibres de chitosane montrent que des fibres de haute, voire de très haute ténacité pourraient être obtenues.

Molécules anciennes par leur présence dans la biomasse comme par la date de leur découverte, la chitine et le chitosane n'intéressent l'industrie que depuis peu. On peut donc penser que l'accroissement de la recherche dans ce domaine, toujours dans une phase exponentielle, avec plus de 1 600 articles par an dont plus de 40 pour cent sont des brevets, associé à l'ensemble des propriétés considérées précédemment permet de prévoir un bel avenir à ce type de molécules, notamment dans les divers aspects de l'industrie textile.

Alain DOMARD est professeur à l'Université Claude Bernard-Lyon I et directeur du Laboratoire des matériaux polymères et des biomatériaux (UMS CNRS 5627).

Chitin Chemistry, sous la direction de G.A.F. Roberts, Macmilan Press (Londres), 1992.

Advances in Chitin Science, volume II, sous la direction de A. Domard, G.A. F. Roberts et K. Varum, Jacques André Press (Lyon), 1998.

A microscopic image of a light blue, fibrous textile surface. The surface is covered with various biological contaminants, including long, thin, dark green filamentous structures, smaller brownish-green clusters, and some reddish-brown patches. A thin blue line runs vertically down the left side of the image, and a horizontal blue line runs across the bottom, forming a frame around the central area.

BIOLOGIE ET TEXTILES

Biologie et textiles

Les textiles antimicrobiens

FRANÇOIS N. R. RENAUD • JEAN FRENEY

Ces textiles contiennent des substances qui régulent la multiplication des bactéries responsables de mauvaises odeurs. Ils pourraient améliorer l'hygiène et participer, peut-être, à la lutte contre les infections acquises à l'hôpital.

Plusieurs joueurs des équipes de France de football et de basket ont déjà adopté des chaussettes qui «massent» les mollets, facilitant le retour du sang dans les veines vers le cœur, ce qui améliore la circulation. Des vêtements anti-odeurs qui ne fixeraient pas – notamment – l'odeur de tabac, devraient être bientôt disponibles. Différents types de textiles aux propriétés étonnantes ont été mis au point par les industriels : des tissus lumineux par incorporation de fibres optiques ; des tissus anti-infrarouges à applications militaires (utiles pour le camouflage) ; des tissus électromagnétiques qui évitent les interférences et assurent, par exemple, un camouflage antiradar ; enfin des textiles à activité biologique, encore nommés textiles bioactifs ou biotextiles. Parmi ces derniers figurent des matelas et des moquettes anti-acariens (les parasites qui favorisent certaines allergies respiratoires et l'asthme), des moustiquaires insecticides, des tissus thermorégulateurs, ou encore des tissus qui limitent la multiplication des bactéries responsables de certaines odeurs corporelles désagréables.

Les tissus qui ont une activité antibactérienne agissent soit en protégeant le tissu lui-même contre les dégradations occasionnées par les bactéries, soit en empêchant les bactéries de proliférer. En effet, lorsque les conditions de température et d'humidité sont favorables, divers micro-organismes, des bactéries ou des champignons, présents dans le sol, dans l'eau ou dans l'air colonisent les textiles, y prolifèrent et sont responsables de leur dégradation. Certains micro-organismes libèrent des enzymes qui dégradent les fibres naturelles, comme la cellulose,

la laine ou le lin en altérant ainsi les propriétés mécaniques des textiles. D'autres micro-organismes libèrent des pigments qui colorent les textiles.

Au total, cette prolifération microbienne peut favoriser l'apparition d'odeurs non souhaitées, une modification de la texture des fibres, une diminution des propriétés mécaniques ou encore une pigmentation et, par conséquent, une dévaluation commerciale du produit. L'odeur caractéristique de «renfermé» ou de «moisi» indique une croissance fongique ou bactérienne.

Comme les mauvaises odeurs proviennent, en partie, de la multiplication de certaines espèces bactériennes ou fongiques, on doit, pour les éviter, inhiber la prolifération microbienne. Quand les tissus ne sont pas en contact avec la peau, on peut tuer tous les micro-organismes sans risques. Au contraire, quand les tissus sont en contact avec la surface cutanée, on doit limiter la prolifération, sans détruire la flore microbienne qui vit naturellement sur la peau et qui la protège.

Nous examinerons comment on réussit à maîtriser la prolifération des bactéries grâce à des biotextiles qui ont essentiellement deux objectifs : d'une part, éviter les odeurs corporelles désagréables et, d'autre part, empêcher la multiplication des bactéries. Nous verrons que les textiles à activité biologique nécessitent de concilier deux mondes apparemment incompatibles : le monde inerte des textiles et le monde du vivant, celui de l'homme, mais aussi celui des bactéries.

La peau est constituée du derme profond, recouvert de l'épiderme superficiel. Normalement, le derme ne contient pas de micro-organismes. Au contraire, l'épiderme est colonisé

par une flore dont la nature et la composition dépendent de la température, de l'humidité ou encore de l'acidité de la peau. La température de la peau n'est pas uniforme : en moyenne de 32 à 33 °C, avec des zones froides (30 °C sous la plante des pieds), et des zones chaudes (34 à 35 °C sous les aisselles et sur l'abdomen). La flore naturelle de la peau est constituée, d'une part, de la flore résidente et, d'autre part, de la flore transitaire qui, contrairement à la précédente, colonise la peau de façon temporaire.

La peau et sa flore

La flore résidente, bien adaptée au système écologique de la peau, constitue une barrière efficace contre la colonisation par les micro-organismes potentiellement nocifs de la flore transitaire. Les micro-organismes de la flore résidente sont adaptés à l'écosystème cutané, car ils trouvent dans la sueur et dans le sébum les nutriments nécessaires à leur développement (le sébum est le produit de sécrétion des glandes sébacées, généralement associées aux poils ; il est composé de corps gras et de débris protéiques). La flore résidente se développe sur la couche cornée, c'est-à-dire sur la couche la plus externe de l'épiderme. À mesure que les cellules cornées desquament (les cellules mortes se détachent, sous forme de pellicules par exemple) l'épiderme libère des bactéries. Ces squames contaminent l'environnement et notamment les vêtements.

Les zones sèches de la peau (la face externe des membres, le front) sont peu colonisées, contrairement aux zones humides (les aisselles ou le périnée).