

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 acétyle 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.

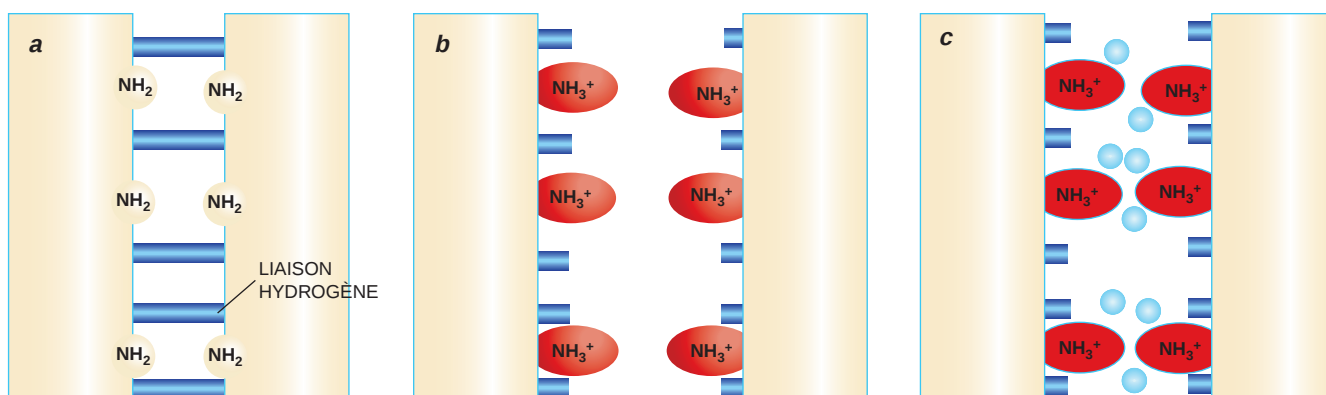
Un gel est un réseau continu, à trois dimensions, où sont piégées des molécules d'un solvant (l'eau dans un hydrogel) et des molécules éventuellement dissoutes dans ce solvant. Par exemple, la confiture est un hydrogel : les molécules de pectine font un réseau qui piège de l'eau et des molécules sapides 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.

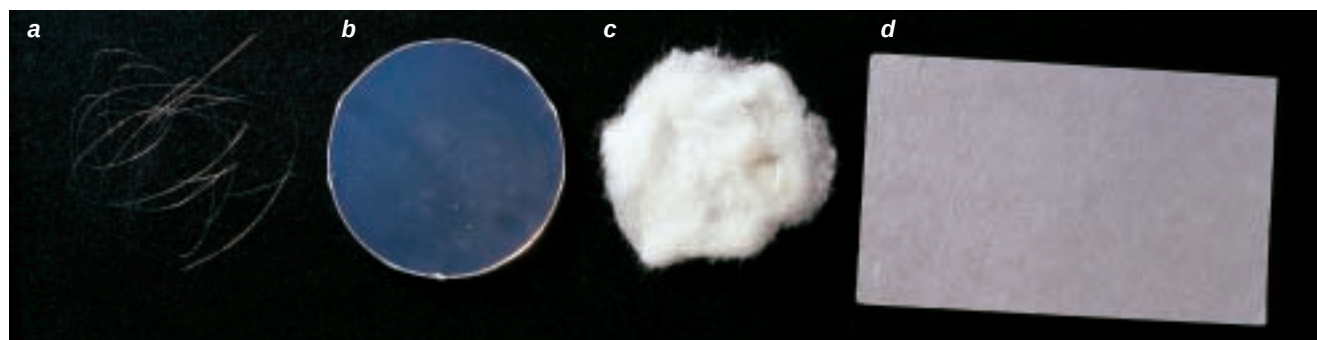
En effet, avec ces gels, on peut fabriquer des matériaux composites qui incluent différents types de matériaux, telles des particules organiques et minérales, et, surtout, on peut préparer des textiles spéciaux pour les diverses branches mentionnées. Les fibres peuvent être de diverses natures, notamment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