

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.

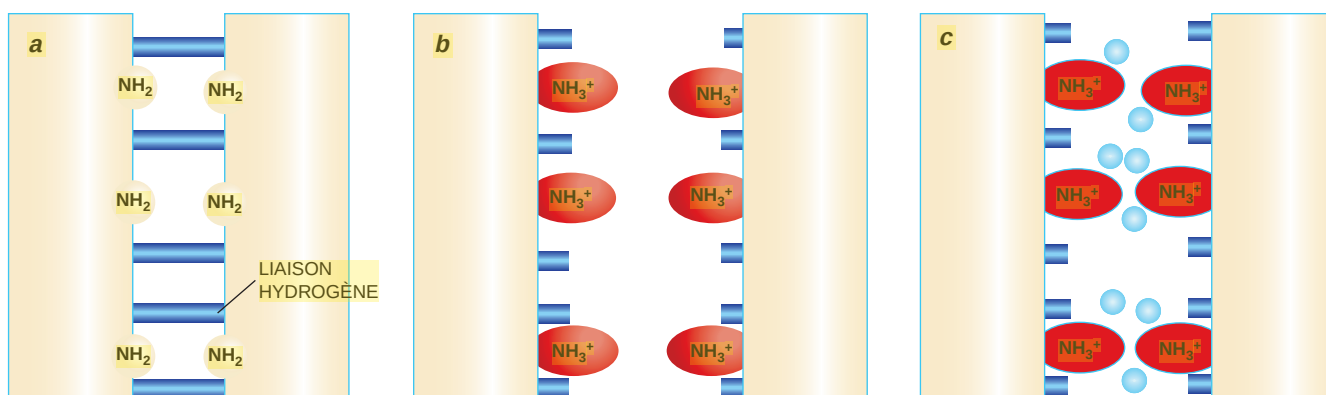
Un gel est un réseau continu, à trois dimensions, où sont piégées des molécules d'un solvant (l'eau dans un hydrogel) et des molécules éventuellement dissoutes dans ce solvant. Par exemple, la confiture est un hydrogel : les molécules de pectine font un réseau qui piège de l'eau et des molécules sapides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

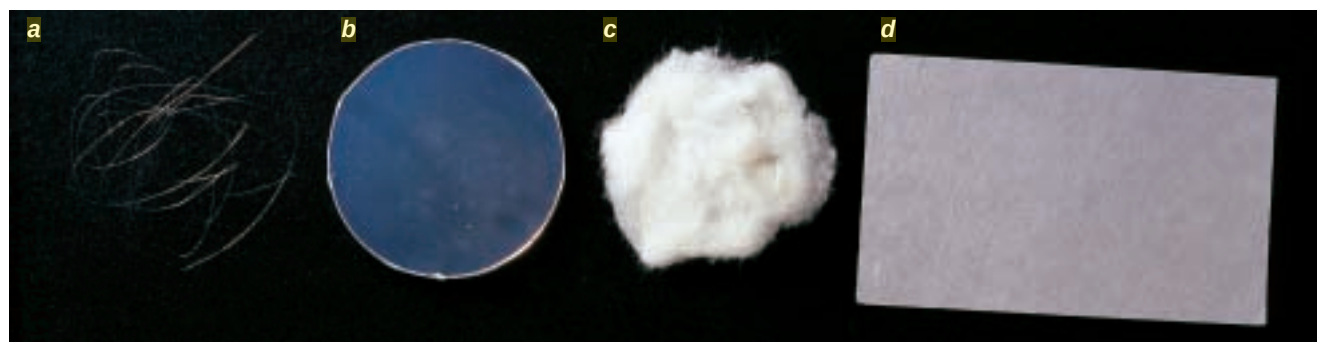
En effet, avec ces gels, on peut fabriquer des matériaux composites qui incluent différents types de matériaux, telles des particules organiques et minérales, et, surtout, on peut préparer des textiles spéciaux pour les diverses branches mentionnées. Les fibres peuvent être de diverses natures, notamment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