



Université des sciences et technologies de Lille
École Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de
l'Environnement

Thèse
pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille
Molécules et Matière Condensée

Présentée et soutenue par
Hélène DHORDAIN

Le 16 mars 2011

Fonctionnalisation d'une structure nontissée par la
cyclodextrine pour l'élaboration d'un filtre textile biocide

Directeur de Thèse :

Pr. Bernard MARTEL (UMET – LILLE 1)

Membres du jury :

Pr. Mohamed Naceur BELGACEM (INP-PAGORA – GRENOBLE)

Rapporteur

Dr. Jean-Pierre JOLY (UMR 7565 – NANCY)

Rapporteur

Pr. Laurence SCHACHER (ENSISA – MULHOUSE)

Examineur

Pr. Anne PONCHEL (Université d'Artois – UCCS)

Examineur

Dr. Nour-Eddine CHIHIB (Probiogem – LILLE 1)

Examineur

Dr. Denis DEGUILLEMONT (IFTH)

Examineur

Dr. Nicolas BLANCHEMAIN (U1008 – LILLE 2)

Examineur

Remerciements

Je remercie Monsieur Jean-Pierre Joly, Chargé de Recherche CNRS à l'Université Henri Poincaré de Nancy et Monsieur Mohamed Naceur Belgacem, Professeur à l'INP-Pagora de Grenoble, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie Madame Laurence Schacher, Professeur à l'ENSISA-Mulhouse, Mademoiselle Anne Ponchel, Professeur à l'Université d'Artois-UCCS et Monsieur Nour-Eddine Chihib, Maître de conférences à l'Université des Sciences et Technologies de Lille pour leur participation à mon jury de thèse.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur Bernard Martel, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, de m'avoir encadrée durant mes trois années passées au laboratoire (UMET).

Je souhaite également remercier Monsieur Denis Deguillemont, Directeur régional de l'IFTH de m'avoir accueillie à l'IFTH et de m'avoir suivie et soutenue tout au long de cette thèse.

Merci également à Monsieur Nicolas Blanchemain, Maître de conférences à l'Université du Droit et de la Santé de Lille 2 (Unité INSERM U1008) pour ses conseils et sa disponibilité qui m'ont été très précieux.

Je remercie l'ensemble du personnel de l'IFTH Nord, et particulièrement Anne Pruvost, Christian Ré et Sophie Skorupinski pour leurs conseils et leur aide dans la réalisation de certains essais.

Je remercie également l'ensemble du personnel et des étudiants de l'UMET et de l'U1008 de m'avoir accueillie, aidée et conseillée. Je remercie tout particulièrement Mickaël Maton pour son aide précieuse au cours des essais de bactériologie

Merci à Marc Bria pour ses conseils pour les travaux de RMN et sa disponibilité.

Enfin, je remercie ma famille pour son soutien.

Fonctionnalisation d'une structure nontissée par la cyclodextrine pour l'élaboration d'un filtre textile biocide

La menace d'une pandémie mondiale (du type H1N1) amène nos sociétés à se protéger des microorganismes infectieux. Différentes solutions permettent de se protéger de ces microorganismes. En dehors de la vaccination et autres prophylaxies, il existe des moyens de protection individuelle ou collective qui consistent à filtrer l'air respiré pour en extraire les aérosols infectieux. L'objet de cette thèse a consisté à élaborer une structure textile filtrante pourvue de propriétés biocides. Dans un premier temps, le textile a été fonctionnalisé par la cyclodextrine, molécule cage connue pour ses propriétés complexantes vis-à-vis de molécules variées. Les paramètres de l'ennoblissement du textile par la cyclodextrine ont été optimisés afin de ne pas dégrader le support. Des tests biologiques ont mis en évidence une bonne cytocompatibilité du textile modifié. Les textiles ont ensuite été activés par imprégnation par des agents biocides. Des essais de cinétiques de libération ont montré que les biocides étaient solidement fixés sur le support. Des tests de microbiologie ont révélé leur bonne biodisponibilité par le biais d'une réduction remarquable de l'adhésion bactérienne. Enfin, l'étude a été complétée par des tests de filtration d'aérosols standards, qui ont montré que la modification des fibres ne perturbait pas les propriétés filtrantes du textile. Ainsi nous avons réussi conférer des propriétés anti-infectieuses à une structure textile sans détériorer ses performances de filtration.

Mots-clés : Filtration – Biocide – Cyclodextrine – Textile

Functionalization of nowoven structure by cyclodextrin for the working-out of a biocidal textile filter

The threat of a worldwide pandemic (like H1N1) leads occidental societies to develop protections against infectious microorganisms. Defenses against microorganisms can be organized around some solutions. Apart from vaccination or other prophylaxis, individual or collective protections consist in the filtration of the air in order to remove infectious particles. The aim of this thesis consisted of working out a textile structure capable of biocidal properties. First, textile has been functionalized by cyclodextrin. Cyclodextrins are host molecules which have the capability to make inclusions (or host–guest) complexes with a wide range of molecules. Parameters of the curing were improved in order to minimize the textile structure spoiling. Biological tests have proved the good cytocompatibility of the modified textile. Then textiles have been activated with biocidal molecules. Kinetics of release have shown that biocides were durably fixed on the textile and microbiological tests have demonstrated their bioavailability through a striking reduction of the bacterial adhesion. Finally, this study was completed by mechanical and filtration tests which have revealed that fibers modification did not disturb filtration properties of textile. Finally, we succeeded in offering biocidal properties to a textile structure without affecting its filtration performances.

Keywords : Filtration – Biocidal – Cyclodextrin – Textile

PRINCIPALES ABREVIATIONS UTILISEES.....	11
INTRODUCTION GENERALE.....	13
PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	17
1 LES MICROORGANISMES INFECTIEUX.....	19
1.1 Taille et granulométrie.....	20
1.2 Impact sur la santé et l'environnement.....	21
1.3 Les bioaérosols.....	22
1.3.1 Les virus.....	22
1.3.2 Les bactéries	24
2 LES BIOCIDES.....	27
2.1 La destruction des microorganismes par les biocides	27
2.2 Les ammoniums quaternaires	29
3 LA FILTRATION DE L'AIR.....	32
3.1 Phénomènes liés à l'interception des particules dans un filtre	33
3.2 Les filtres nontissés	41
3.2.1 Voie sèche	42
3.2.2 Voie fondue.....	44
3.2.3 Voie humide	46
3.2.4 Electrospinning	46
3.3 Les masques respiratoires	47
4 LES TEXTILES BIOCIDES FILTRANTS.....	52
4.1 Les procédés d'ennoblissement textile	52
4.2 Fonctionnalisation biocide de structures filtrantes	53
4.3 Evaluation de l'activité biocide des textiles.....	55
5 FONCTIONNALISATION BIOCIIDE DE TEXTILES AU MOYEN DE CYCLODEXTRINES.....	56
5.1 Généralités sur les cyclodextrines	56
5.2 Applications	59
5.2.1 Procédés de fixation des cyclodextrines sur le textile	60
5.2.2 Fixation de cyclodextrines sur textiles au moyen d'acides polycarboxyliques	61
5.2.3 Activation biocide des textiles fonctionnalisés par les cyclodextrines	64
6 CONCLUSION	66

PARTIE II : REACTIFS, MATERIELS ET METHODES	67
1 FONCTIONNALISATION DES NONTISSES.....	69
1.1 Réactifs	69
1.2 Nontissés	72
1.3 Synthèse du polymère de cyclodextrines	74
1.4 Fixation des cyclodextrines sur le nontissé.....	74
1.5 Techniques de caractérisation des nontissés fonctionnalisés	76
1.5.1 Mesure du gain de masse	76
1.5.2 Mesure de la tension de surface.....	76
1.5.3 Mesure de l'angle de contact.....	77
1.5.4 Spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	78
1.5.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)	79
1.5.6 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	79
2 ACTIVATION BIOCIDES.....	79
2.1 Molécules biocides.....	79
2.2 Protocole d'activation	80
2.3 Dosage des biocides	81
3 ETUDE DE LA COMPLEXATION PAR RMN	82
3.1 Séquences RMN 1D et 2D-ROESY	82
3.2 Détermination de la stœchiométrie du complexe	83
3.3 Mesure de la constante de complexation.....	84
4 EVALUATION BIOLOGIQUE	85
4.1 La culture des cellules	85
4.2 Viabilité cellulaire	85
4.3 Vitalité cellulaire	86
5 EVALUATION MICROBIOLOGIQUE	87
5.1 Evaluation bactériologique	87
5.1.1 Entretien des souches et préparation de l'inoculum	87
5.1.2 Adhésion bactérienne (méthode par immersion).....	88
5.1.3 Activité antimicrobienne (méthode par dépôt)	88
5.1.4 Test de Kirby-Bauer (diffusion sur gélose)	89
5.2 Evaluation virologique	90
6 FILTRATION D'AEROSOLS LIQUIDES ET BACTERIENS.....	90

6.1	Selon la norme ISO/DIS 22611 : 2003 (aérosol bactérien)	90
6.2	Selon la norme EN 149	91
7	TESTS MECANIQUES	92
7.1.1	Essais de souplesse	92
7.1.1	Essais de traction	93
PARTIE III : RESULTATS		95
1	FONCTIONNALISATION DU NONTISSE POLYPROPYLENE PAR LE POLYMERE DE CYCLODEXTRINES	97
1.1	Etude des paramètres de thermofixation de la cyclodextrine	97
1.2	Caractérisation.....	99
1.2.1	Spectroscopie IRTF	99
1.2.2	Analyse thermogravimétrique	100
1.2.3	Conclusion	101
1.3	Influence du catalyseur et du polyacide	101
1.4	NaH ₂ PO ₂ ou (NH ₄)H ₂ PO ₂ ?	104
1.5	Utilisation d'un agent mouillant.....	106
1.5.1	Choix de la concentration du tensioactif	106
1.5.2	Influence de l'ajout de tensioactif dans la solution d'imprégnation.....	110
1.6	Etude du rapport BTCA/ HPβCD	111
1.7	Concentration de la solution d'imprégnation.....	112
1.8	Conclusion	114
2	EVALUATION BIOLOGIQUE	115
2.1	Toxicité des biocides	115
2.2	Cytocompatibilité des polymères de cyclodextrines	116
2.3	Cytocompatibilité du nontissé enrobé par le polymère.....	116
2.4	Conclusion	120
3	ACTIVATION PAR LES MOLECULES BIOCIDES	120
3.1	Etude des interactions cyclodextrine/biocide par spectroscopie RMN	120
3.1.1	Etude préliminaire en RMN 1D	121
3.1.2	Etude des complexes par RMN ROESY.....	127
3.1.3	Détermination de la stœchiométrie des complexes.....	134
3.1.4	Mesure de la constante de complexation.....	138
3.1.5	Conclusion.....	140
3.2	Etude des paramètres d'activation des nontissés par les biocides	140

3.2.1	Tenue du biocide au rinçage	140
3.2.2	Influence de la concentration de la solution d'imprégnation.....	143
3.2.3	Cinétique d'adsorption des biocides.....	144
3.3	Influence du taux de fonctionnalisation sur la quantité de biocide fixée.....	145
3.4	Conclusion	146
4	TESTS BACTERIOLOGIQUES ET VIROLOGIQUES	147
4.1	Résistance au rinçage.....	148
4.2	Résistance à l'immersion prolongée dans l'eau	150
4.3	Influence de la concentration de la solution d'activation	152
4.4	Influence du taux de fonctionnalisation sur l'activité biocide	153
4.4.1	Activité bactéricide	153
4.4.2	Activité virucide	154
4.5	Conclusion	155
5	APPLICATION A LA FILTRATION	156
5.1	Conséquence de l'ennoblissement sur les propriétés filtrantes	156
5.1.1	Influence de l'étape de fixation de la cyclodextrine	156
5.1.2	Influence de l'activation par les biocides.....	160
5.1.3	Filtration d'un aérosol bactérien.....	162
5.1.4	Conclusion.....	163
5.2	Filtration par des assemblages de couches traitées et vierges.....	165
6	COMPORTEMENT MECANIQUE.....	167
6.1	Influence de l'ennoblissement	167
6.2	Caractérisation d'assemblages	170
6.3	Conclusion	174
7	CONCLUSION DE LA PARTIE EXPERIMENTALE.....	174
	CONCLUSION GENERALE	177
	BIBLIOGRAPHIE	181
	ANNEXES	191

PRINCIPALES ABREVIATIONS UTILISEES

ATG	:	Analyse thermogravimétrique
BTCA	:	1,2,3,4-butanetetracarboxylique
α -CD	:	Alpha-cyclodextrine
β -CD	:	Beta-cyclodextrine
γ -CD	:	Gamma-cyclodextrine
CD	:	Cyclodextrine
CMI	:	Concentration minimale inhibitrice
CMC	:	Concentration micellaire critique
CTR	:	Acide citrique
DL50	:	Dose létale à 50%
DS	:	Degré de Substitution
FFP2	:	Masque respiratoire « Filtering facepiece particles » de niveau 2
HP β CD	:	Hydroxypropyl-béta-cyclodextrine
IRTF	:	Infrarouge à transformée de Fourier
L132	:	Cellules épithéliales humaines
LC50	:	Concentration létale 50%
MEB	:	Microscope Electronique à Balayage
M20	:	Nontissé Meltblown 20g/m ² polypropylène
M20-CD	:	Nontissé M20 fonctionnalisé par les cyclodextrines
M30	:	Nontissé Meltblown 30g/m ² polypropylène
PBS	:	Phosphate Buffer Solution
polyCD	:	Polymère de cyclodextrines
polyCTR-HP β CD	:	Polymère d'HP β CD réticulé par le CTR
polyBTCA-HP β CD	:	Polymère d'HP β CD réticulé par le BTCA
PP	:	Polypropylène
PET	:	Polyéthylène téréphtalate
RC	:	Ringer cystéiné
RMN	:	Résonance Magnétique Nucléaire
RPM	:	Rotations par minute
S25	:	Nontissé spunbond 25g/m ²
TA	:	Tensioactif
UFC	:	Unité formant colonies
UMET	:	Unité Matériaux et Transformations

INTRODUCTION GENERALE

Depuis le début des années 2000, la crainte d'une pandémie mondiale meurtrière est très présente dans les sociétés occidentales. Les différentes crises qu'ont représenté l'apparition de la grippe aviaire au début des années 2000, puis la pandémie de grippe A en 2009 ont montré que ni la population, ni les pouvoirs publics ne sont armés pour se protéger efficacement. Pourtant, après 3 pandémies grippales au cours du 20^{ème} siècle (en 1918, 1957 et 1968) et une en 2009, il est annoncé qu'une pandémie meurtrière se répandra dans le monde dans les années à venir, selon les statistiques.

La mondialisation telle qu'on la connaît depuis quelques années augmente les risques qu'une maladie très dangereuse se transmette à travers tous les continents. Les liaisons terrestres, aériennes ou maritimes qui concernent toutes les parties du monde, permettent aux maladies de faire le tour de la terre en quelques heures. De même, l'augmentation de la population mondiale, l'urbanisation ainsi que les différentes situations de confinement, dans les transports ou dans les lieux publics augmentent les transmissions d'homme à homme.

Face à ces situations, il apparaît nécessaire de protéger les populations contre tous les microorganismes, notamment les bactéries et les virus, que l'on peut retrouver dans l'environnement aérien. Il existe plusieurs moyens de protéger l'individu contre les pollutions aériennes : la filtration des microorganismes, d'une part, et leur inactivation d'autre part. La protection par filtration de l'air peut être réalisée à plusieurs échelles : la filtration collective et la filtration individuelle. La protection collective regroupe les solutions de filtration installées dans les systèmes d'aérations ou de climatisations des bâtiments, des transports en commun... Ces systèmes ont pour objectif d'éviter que les microorganismes ne pénètrent dans des lieux de confinement de la population. Les moyens de protection individuelle, tels que les masques ou les scaphandres ont pour objectif la protection d'une personne, pour éviter qu'elle n'inhale ou n'ingère un microorganisme dans un environnement contaminé. Les deux modes de protection doivent être combinés mais la protection individuelle est indispensable lorsqu'un individu se trouve dans un environnement contaminé ou supposé contaminé (dans les hôpitaux, à proximité d'un patient infecté, dans les transports collectifs...). Le port du masque respiratoire par l'entourage du sujet infecté est alors privilégié. Le masque sert également à éviter qu'un

individu contaminé ne libère, par expiration ou éternuement, des agents contaminants. Le masque filtrant doit donc être efficace par rapport à l'air inspiré comme expiré.

La combinaison de la protection par filtration et de l'inactivation des microorganismes répond à plusieurs problèmes rencontrés avec les équipements de filtration, notamment la filtration individuelle. En effet, un microorganisme piégé dans le filtre peut se libérer et aller infecter un individu, ou proliférer dans le masque dans le cas des bactéries. De plus, au cours des manipulations des masques usagés, les microorganismes peuvent être libérés et contaminer l'environnement.

Une solution est l'adjonction de fonctions biocides aux masques filtrants afin de lutter contre la recontamination et augmenter l'efficacité des masques contre les microorganismes. Différentes techniques de fixation ont été développées dans des applications textiles, comme le greffage covalent ou l'imprégnation.

Le challenge majeur de ce travail est l'association des propriétés de filtration et de l'action biocide au sein de masques filtrants. En effet la fonctionnalisation de textiles filtrants modifie généralement la structure textile et influe donc sur les propriétés de filtration et de perméabilité à l'air. De plus, l'application considérée dans ce travail, les masques respiratoires, présente un cahier des charges exigeant en termes d'efficacité de filtration, de résistance respiratoire (notamment la norme EN 149 : pénétration des aérosols $\leq 6\%$ et résistance respiratoire inférieure à 2,4 mbar pour un débit de 95 L/min) et d'absence de toxicité. Par ailleurs, ce travail mené en collaboration avec des fabricants de masques doit être basé sur les matériaux et technologies adaptables facilement à l'industrie afin de limiter les investissements de développement.

Le travail présenté ici tente de répondre à cette problématique. Premièrement, la fonctionnalisation biocide est réalisée grâce à l'enrobage des fibres de non tissés par un polymère de cyclodextrines. Cet enrobage permet d'inclure des molécules biocides sur le textile tout en maintenant leur biodisponibilité vis-à-vis des microorganismes. Cette inclusion est rendue possible grâce au caractère complexant des cyclodextrines qui sont des molécules-cages. Ensuite, en travaillant sur l'association de plusieurs couches de textile au sein d'un masque respiratoire (couches filtrantes et fonctionnalisées), il est possible de donner aux masques des propriétés biocides en plus de leur caractère filtrant.

La première partie de ce document est consacrée à l'étude bibliographique des microorganismes infectieux et aux moyens mis en œuvre pour s'en protéger : destruction ou inactivation des microorganismes par des agents biocides d'une part, filtration d'autre part. Les textiles médicaux apportent une réponse en matière de lutte contre la propagation aérienne des microorganismes, par leur capacité à les détruire ou à les filtrer (et dans de rares cas à associer ces propriétés).

Cette étude bibliographique nous a permis de dégager une classe d'agents biocides, les ammoniums quaternaires, pouvant être associés à des textiles pour les rendre bactéricides et virucides. Notre stratégie s'est alors portée sur la fonctionnalisation des nontissés par un polymère de cyclodextrines, ces molécules-cages pouvant inclure les ammoniums quaternaires et donc rendre les textiles biocides.

Dans la deuxième partie, nous présentons les réactifs, matériels et méthodes utilisés au cours de la thèse.

Dans la troisième partie de ce document, l'optimisation de l'enrobage par le polymère de cyclodextrines et l'activation par les principes actifs sont étudiés. La caractérisation des textiles fonctionnalisés et leur capacité à devenir un des éléments constituant un masque respiratoire sont présentés. Les propriétés biologiques, bactériologiques et virologiques sont étudiées ainsi que les propriétés mécaniques et de filtration (pénétration des aérosols et résistance respiratoire) permettant de répondre au cahier des charges.

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La solution que nous proposons consiste à fonctionnaliser une ou plusieurs couches de nontissé d'un masque respiratoire. L'originalité de notre travail est l'utilisation de cyclodextrines comme molécules cages permettant de piéger les molécules biocides. La première partie de cette étude bibliographique présente les microorganismes, particulièrement les bactéries et les virus, et les bioaérosols contre lesquels il peut être nécessaire de se protéger.

Les modes de protection contre ces éléments pathogènes seront ensuite présentés. Cette protection peut consister à inhiber ou détruire les microorganismes (on parle alors de biostaticité ou de biocidie) ou à les bloquer au cours de leurs déplacements aériens : il s'agit alors de filtration. La fonctionnalisation biocide de structures filtrantes est donc la combinaison de ces deux modes de protection.

Plusieurs applications de filtration biocide ont été brevetées ou décrites dans la littérature. Les difficultés que l'on retrouve dans l'ensemble de ces applications sont dues à l'association des propriétés que l'on désire. En effet l'ajout d'une fonctionnalité biocide et l'efficacité de filtration sont généralement des propriétés antagonistes.

Les cyclodextrines au moyen desquelles nous fonctionnaliserons des structures nontissées filtrantes utilisées dans des applications de masques de protection respiratoire sont présentées. Ces molécules-cages peuvent accueillir dans leur cavité d'autres molécules, par exemple des biocides, formant ainsi un complexe d'inclusion. La formation d'un polymère de cyclodextrines par réticulation au moyen d'acides polycarboxyliques enrobant les fibres permet de conférer au textile les propriétés d'inclusion propres aux cyclodextrines.

1 Les microorganismes infectieux

Les particules en suspension dans l'air constituent des aérosols, définis comme une dispersion en particules très fines d'un liquide ou d'un solide dans un gaz. Cette présence dans l'air de particules présente des effets sur la santé et l'environnement plus ou moins néfastes en fonction de leurs caractéristiques (dimension, composition). Les sources de ces particules dans l'air sont multiples, d'origine humaine ou naturelle (Le Coq 2006). Les systèmes de protection sont définis selon les pollutions dont il faut se protéger, et selon les

populations à protéger. Les microorganismes, comme les bactéries ou les virus, présentent des risques pour la santé et nécessitent des systèmes de protection adaptés.

1.1 Taille et granulométrie

Une particule désigne une petite partie de matière solide ou liquide en suspension dans l'air ou déposée sur une surface et susceptible de se mettre en suspension (Le Coq 2006).

La dimension des particules présentes dans les aérosols est définie par le diamètre aérodynamique de la particule, qui est le « diamètre d'une sphère de masse volumique 1 g/cm^3 possédant la même vitesse terminale de chute dans l'air calme lié à la gravité que celle de la particule, dans les mêmes conditions de température, de pression et d'humidité relative » (Norme NF EN 481 Novembre 1993).

Les particules totales en suspension (TSP) sont définies comme les particules de diamètre aérodynamique inférieur à $100 \text{ }\mu\text{m}$. Elles représentent la fraction inhalable des particules aériennes, c'est à dire pouvant pénétrer dans le corps humain, par le nez ou la bouche (Le Coq 2006).

Les particules sont classées selon leur diamètre aérodynamique : PM_{10} pour les particules de diamètre aérodynamique inférieur à $10 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{PM}_{2,5}$ pour les particules de diamètre aérodynamique inférieur à $2,5 \text{ }\mu\text{m}$...

La dimension des particules présentes dans l'air dépend notamment de leur origine (Figure I. 1). Ces particules peuvent avoir des dimensions de l'ordre du nanomètre (virus, rejets de moteurs diesel...), du micron (argile, bactéries) ou de plusieurs centaines de microns (sable fin).

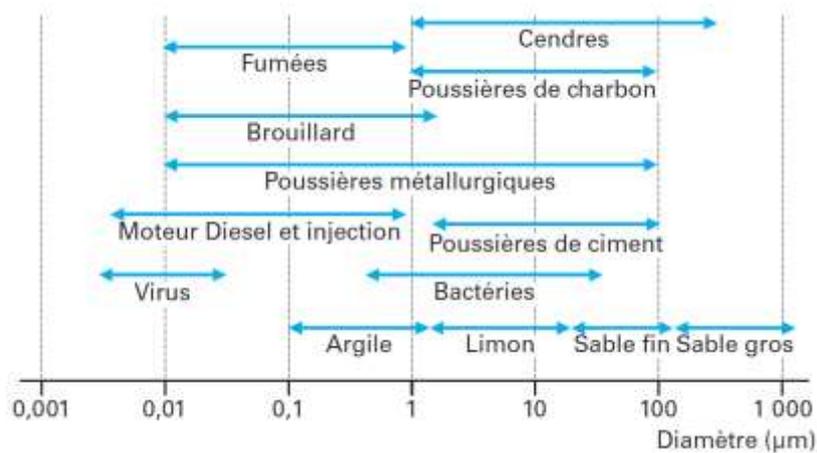


Figure I. 1 : Granulométrie des particules selon leur origine (Le Coq 2006)

1.2 Impact sur la santé et l'environnement

Les particules présentes dans l'air sous forme d'aérosol peuvent avoir des impacts sur la santé comme sur l'environnement.

Selon leur taille, les particules ont différents effets sur la santé :

- Pour un diamètre aérodynamique supérieur à 10 μm , elles sont retenues par les voies respiratoires puis expulsées et ne présentent donc pas de nocivité particulière.
- Pour un diamètre aérodynamique compris entre 3 et 10 μm , elles infectent les bronches
- Pour un diamètre aérodynamique compris entre 0,01 et 3 μm : elles atteignent les alvéoles pulmonaires. Ce sont ces particules qui sont les plus nocives pour la santé.
- Pour une taille inférieure à 1 μm : elles se comportent comme des molécules. Elles peuvent ainsi être éliminées et ressortir du corps malgré l'inhalation.

La taille des particules, leur masse volumique et les conditions atmosphériques jouent également un rôle sur les déplacements des particules qui peuvent être transportées dans l'air à plusieurs kilomètres de leur lieu d'émission.

En plus de leur taille, les caractéristiques des particules ont une importance capitale dans leur nocivité pour la santé et l'environnement : les particules peuvent contenir différents éléments nocifs comme des métaux lourds (nocifs sur la santé directement lorsqu'ils sont inhalés et indirectement, par l'intermédiaire de la pollution de l'environnement, des sols, des nappes phréatiques) ou transporter des microorganismes pathogènes comme des moisissures, des bactéries ou des virus. La fraction inhalable (totalité de ce qui peut être

inhalé par le système respiratoire) dépend du diamètre aérodynamique des particules de l'aérosol.

1.3 Les bioaérosols

Les bioaérosols ou aérosols biologiques désignent des aérosols dont les particules sont issues d'organismes vivants et ont des caractéristiques spécifiques de viabilité, de caractère infectieux ou allergénique. Ces particules peuvent être des bactéries, des virus, des allergènes issus de pollens, des champignons, des algues. Elles ont des caractéristiques biologiques ainsi que des dimensions différentes d'un type de particule à l'autre (Figure I. 2).

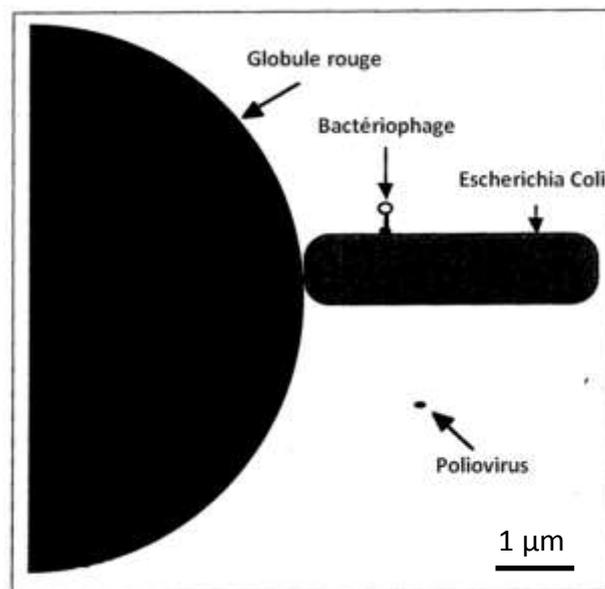


Figure I. 2 : Dimension relative de différentes particules (Fauchère 2002)

Dans le cas des masques respiratoires, utilisés notamment dans la lutte contre les pandémies, les deux principales familles de microorganismes que l'on souhaite d'une part bloquer, d'autre part rendre inoffensives sont les virus et les bactéries.

1.3.1 Les virus

- Description

Les virus sont des agents biologiques infectieux de petite taille (inférieure au micromètre), parasites obligatoires des cellules vivantes. A l'extérieur d'une cellule, ils sont inertes, ont une structure propre appelée virion ou particule virale. A l'intérieur d'une cellule, ils

peuvent, à partir de leur génome, se multiplier, persister et parfois induire des perturbations responsables de maladies.

Les particules virales (Figure I. 3) ou virions ont une structure caractéristique dont le rôle est la protection du génome viral durant la phase extracellulaire du cycle viral et la reconnaissance des cellules permettant la multiplication du virus.

Les différents éléments d'un virion sont : le génome, la capsid (structure protéique protégeant le génome) et éventuellement une enveloppe (ou peplos), stabilisée ou non sur sa face interne par une matrice protéique.

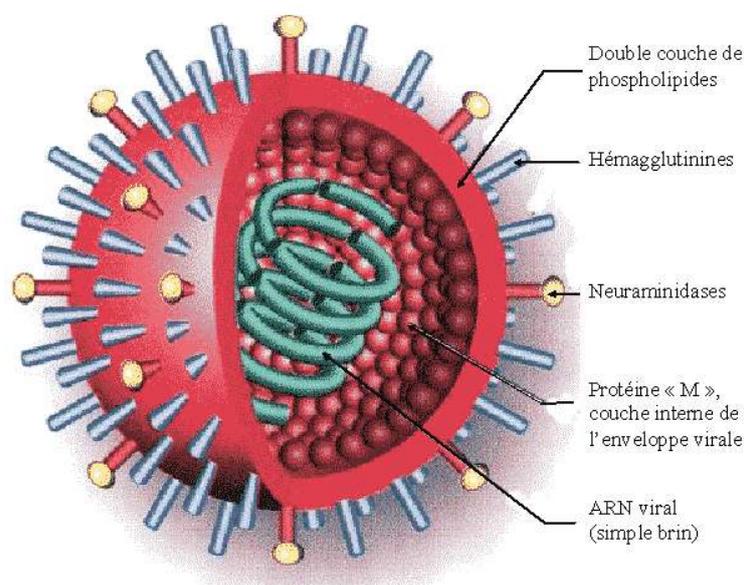


Figure I. 3 : Structure simplifiée du virus de la grippe (Influenza-H5N1.org s.d.)

Cette enveloppe virale n'est présente que pour certaines espèces virales. Elle entoure la nucléocapside. Elle est constituée d'une bicouche lipidique héritée à la cellule hôte à partir des membranes cellulaires. Il s'agit d'un élément de fragilité du virion du fait de sa sensibilité à la dessiccation, aux détergents et à la chaleur.

La multiplication des virus ne peut avoir lieu que dans une cellule du fait de leur parasitisme intracellulaire obligatoire. La vie des virus est cyclique avec une succession d'étapes intracellulaires et extracellulaires. Un virus ne peut donc pas se développer dans un masque respiratoire et proliférer mais il peut y survivre.

- Virus enveloppé utilisé

Le virus de l'Herpes Simplex Type 1 (HSV₁) est un virus enveloppé de la famille des *Herpesviridae*. Il est utilisé comme modèle dans notre évaluation d'activité virucide pour les virus enveloppés tels le virus de la grippe car il est plus facile à manipuler.

- Transmission

La transmission de virus peut se faire de plusieurs façons : transmission orale, aérienne, sexuelle, fécale, parentérale ou par contact. Dans le cas de la protection par masque respiratoire, le mode de transmission principalement combattu est la transmission aérienne, sous forme d'aérosol contenant éventuellement des particules virales (et d'autres éléments pathogènes) ou de projection de salive.

- Destruction des virus

La destruction ou l'inactivation des virus peut se faire par des moyens chimiques (grâce à leur sensibilité aux ions, à la salinité, aux variations de pH) ou physiques (variations de températures, rayonnements UV, variation d'humidité). Les virus nus sont par ailleurs beaucoup moins sensibles que les virus enveloppés (la sensibilité de l'enveloppe très fragile amène la destruction du virus).

1.3.2 *Les bactéries*

- Description

Les bactéries (Figure I. 4) sont des organismes unicellulaires de dimension de l'ordre de 1 à 10 µm.

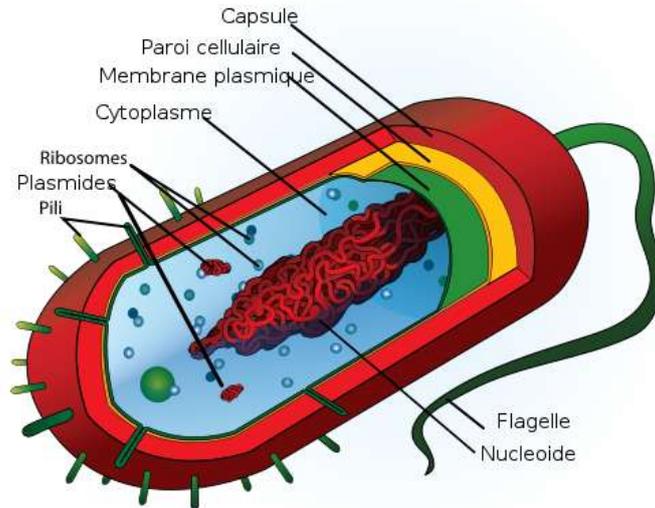


Figure I. 4 : Schéma d'une cellule bactérienne

La paroi bactérienne constitue une structure rigide qui maintient la forme de la bactérie et la protège de l'extérieur. Elle contrôle également l'entrée des nutriments et les sorties de déchets. Elle est l'élément sensible de la bactérie qui sera attaquée par les agents biocides.

C'est cette paroi qui est responsable du caractère Gram+ ou Gram- de la bactérie. En effet, une bactérie Gram positif prend la coloration de Gram car sa paroi est essentiellement constituée d'une couche de peptidoglycane. Dans le cas d'une bactérie Gram négatif, la paroi possède une membrane externe à l'extérieur de la couche de peptidoglycane et ne prend donc pas la coloration de Gram.

La coloration de Gram met en évidence les propriétés des bactéries et sert de base à leur classification et au choix des antibiotiques ou biocides utilisés.

Les bactéries sont également classées selon leur morphologies : en forme de bâtonnets (appelés bacilles) ou de sphères (appelées coques) ainsi que sous des formes intermédiaires (Figure I. 5). Ces bactéries peuvent être isolées ou se présenter groupées, sous forme de grappes (ex : Staphylocoques).

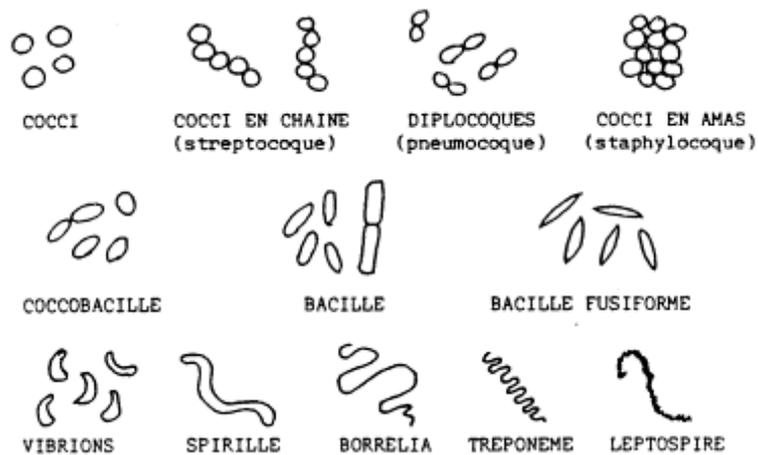


Figure I. 5 : Principales morphologies des cellules bactériennes (Les bactéries s.d.)

Les bactéries prolifèrent en milieu liquide comme en milieu solide. Les conditions optimales de croissance des bactéries mésophiles sont une température entre 20 et 40°C, un pH compris entre 7 et 7,5 (même si certaines espèces peuvent se multiplier en pH très acide ou très basique). Les bactéries ont par ailleurs besoin de nutriments pour leur croissance.

- Bactérie utilisée

Staphylococcus aureus (Figure I. 6) est un coque à Gram positif appartenant à la famille des *micrococcaceae*. C'est l'une des espèces les plus isolées en laboratoire. Elle est responsable de nombreuses manifestations pathologiques : suppurations localisées (sinusites, otites, infections cutanées, infections osseuses ou viscérales), septicémies, infections digestives, syndrome de choc toxique...

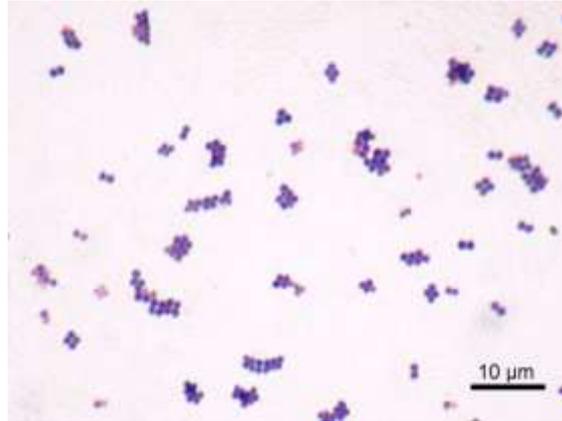


Figure I. 6 : Photographie au microscope de *Staphylococcus aureus*

- Inhibition des bactéries

Les bactéries sont sensibles aux changements de paramètres physico-chimiques de l'environnement comme le pH, la température, la présence d'oxygène, les variations d'humidité ou utilisation d'agents chimiques.

2 Les biocides

2.1 La destruction des microorganismes par les biocides

La destruction et/ou l'inactivation de microorganismes, tels que les virus ou les bactéries peut être réalisée par des procédés chimiques et/ou physiques. L'élimination de microorganismes est nommée désinfection dans le cas de systèmes inertes, et antiseptie dans le cas des organismes vivants.

Les agents antimicrobiens peuvent être toute substance qui tue ou inhibe la croissance des microorganismes. Un agent biocide tue les microorganismes alors qu'un agent biostatique limite leur croissance. La classification d'un produit en agent biocide ou biostatique peut parfois ne dépendre que des conditions d'application du produit, comme la durée d'utilisation, le pH ou la dose utilisée. Les suffixes -statique ou -cide sont utilisés pour les différentes catégories de microorganismes (bactériostatique/bactéricide, fongistatique/fongicide, virostatique/virucide).

Les principes actifs bactéricides peuvent être de différentes natures : d'une part les biguanides, ammonium quaternaires et dérivés phénoliques qui sont des agents spécifiques, c'est-à-dire qu'ils ont une action ciblée sur certains microorganismes sans affecter les

cellules humaines ou animales et d'autre part les oxydants, les aldéhydes, les halogènes, les acides, les bases et les alcools qui sont des agents biocides non spécifiques.

Le mécanisme d'action des agents biocides dépend du type de substance, même si la plupart d'entre eux agissent par destruction de la membrane cytoplasmique (halogénés, biguanides à faible dose, phénols à faible dose), précipitation des acides nucléiques et des protéines des microorganismes (aldéhydes, biguanides à forte dose, phénols à forte dose). Le Tableau I. 1 présente l'activité de différentes familles de produits désinfectants sur divers microorganismes.

Tableau I. 1 : Spectre d'activité des principales familles de désinfectants (Centre de coordination de la lutte contre les infections nosocomiales de l'Interrégion Paris-Nord Mai 2000) (légende + : produit actif, +/- produit inconstamment actif, - produit inactif)

Familles	Gram +	Gram -	Levures	Moisissures	Virus nus	Virus enveloppés	Spores
Halogénés chlorés	+	+	+	+	+	+	+
Aldéhydes	+	+	+	+	+	+	+
Oxydants (acide peracétique...)	+	+	+	+	+	+	+
Biguanides	+	+	+	+/-	+/-	+	-
Alcools	+	+	+/-	+/-	+/-	+	-
Phénols	Activité variable selon les composés						-
Ammoniums quaternaires	+	+/-	+	+	+/-	+	-

Dans tous les cas, l'activité des agents antimicrobiens est dépendante de la concentration. La concentration minimale inhibitrice (CMI) est la concentration minimale en biocide inhibant pendant 24 heures la multiplication et la croissance des microorganismes. La concentration minimale létale (par exemple la concentration minimale bactéricide : CMB) est la plus faible

concentration capable de détruire un nombre défini de microorganismes (99,997%) en un temps défini (18 à 24 heures) (Joly 1995).

2.2 Les ammoniums quaternaires

Parmi les différents agents biocides, les ammoniums quaternaires ont été choisis comme principe actif pour notre étude.

- Présentation

Les ammoniums quaternaires sont des molécules chargées positivement composées d'un pôle hydrophile permettant à la molécule de s'adsorber sur des surfaces inertes et un pôle hydrophobe constitué de chaînes alkyles ou de substituants aromatiques. Leur structure générale (Figure I. 7) est NR_4^+ . L'anion X^- peut être notamment un chlorure ou bromure (Reverdy 1995).

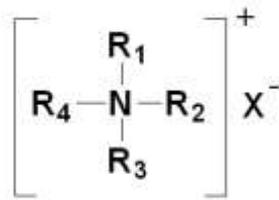
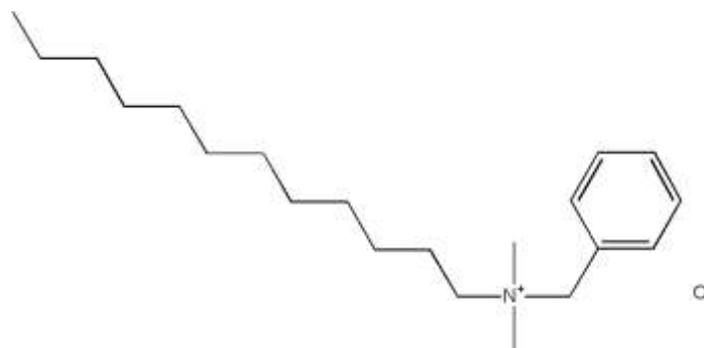


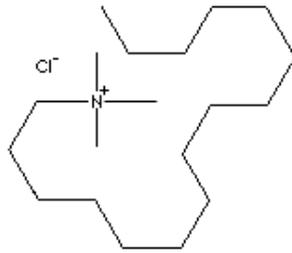
Figure I. 7 : Structure chimique générale des ammoniums quaternaires

Les ammoniums quaternaires couramment utilisés dans des solutions biocides sont :

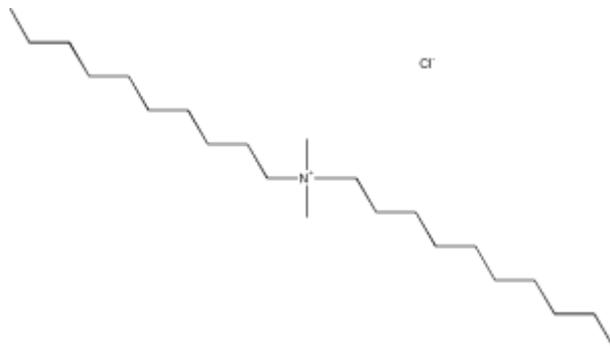
- Le chlorure de benzalkonium (chlorure d'alkyldiméthylbenzylammonium) :



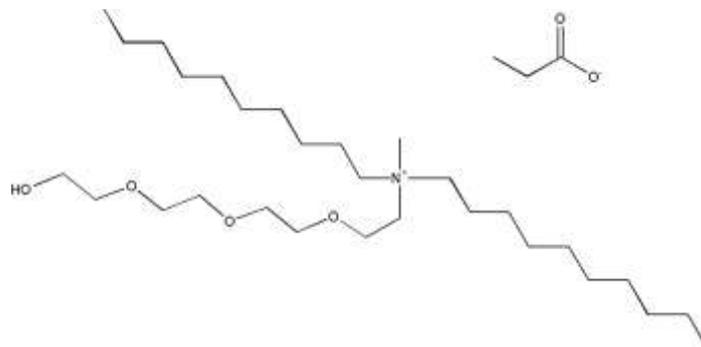
- Le chlorure de cétrimonium (chlorure d'hexadécyltriméthylammonium) :



- Le chlorure de didécyldiméthyl ammonium :



- Le propionate de didécylméthylpolyoxyéthyl ammonium



- Stabilité :

Les ammoniums quaternaires sont stables à la température (bien que leur activité augmente avec la température jusque 60°C) et au pH.

- Activité

Les ammoniums quaternaires présentent une activité bactéricide, fongicide et algicide, leur spectre virucide n'est pas complet. L'action des ammoniums quaternaires est due à l'association de l'abaissement de la tension superficielle (grâce à l'effet tensioactif des ammoniums quaternaires) et de la polarité de la molécule. En effet les ammoniums

quaternaires s'adsorbent à la surface des cellules chargées négativement qu'ils neutralisent. Des lésions apparaissent alors dans la membrane cytoplasmique et la paroi des cellules. L'activité biocide des ammoniums est due à la présence d'une chaîne carbonée dont la longueur est comprise en 8 et 18 atomes de carbone et dépend fortement de la longueur de la chaîne carbonée. Elle est maximale pour les chaînes entre C12 et C16 et minimale pour les chaînes en C8 et C18 (Tableau I. 2) (Reverdy 1995, Caillier, et al. 2009). Le chlorure de benzalkonium présente une activité maximale pour des chaînes alkyles comprise entre C12 et C16 (Nunez, Moyano and Galceran 2004).

Tableau I. 2 : Concentration minimale bactéricide (CMB) du chlorure de benzalkonium en mg/L selon la longueur de la chaîne carbonée (Reverdy 1995)

Nombre de carbone	CMB <i>S. aureus</i>	CMB <i>S. typhosa</i>	CMB <i>P. aeruginosa</i>
8	300	4500	6000
12	45	40	120
14	15	12	40
16	30	25	200
18	450	60	1000

Concernant l'activité bactéricide, il est rapporté dans la littérature (Joly 1995, Reverdy 1995) que les ammoniums quaternaires ont une meilleure activité sur les bactéries à Gram positif que sur les bactéries à Gram négatif (notamment les *Pseudomonas*) sur lesquels il s'agit plus d'activité bactériostatique que bactéricide (Tableau I. 3).

Tableau I. 3 : Concentrations minimales inhibitrices (CMI) du chlorure de benzalkonium (Reverdy 1995)

Souches	CMI en mg.L
<i>S. aureus</i> (Gram +)	0,4-16
<i>E. coli</i> (Gram -)	5-30
<i>K. pneumoniae</i> (Gram-)	16-32
<i>P. mirabilis</i> (Gram -)	50-800
<i>P. aeruginosa</i> (Gram -)	12,5-300
<i>P. fluorescens</i> (Gram -)	250-750

Les ammoniums quaternaires présentent un spectre virucide incomplet. Ils n'ont pas d'activité sur les virus nus (famille des *Picornaviridae*, virus nus à ARN). Par contre, ils ont une bonne activité sur les virus enveloppés comme le virus de l'herpes (Wood and Payne 1998).

Il est à noter que les ammoniums quaternaires ne sont pas sporicides.

- Toxicité

Chez le rat, la DL50 (dose causant la mort de la moitié de la population étudiée) est comprise entre 200 et 2000 mg/kg par voie orale selon l'ammonium quaternaire considéré, autour de 3300 mg/kg par voie cutanée et entre 15 et 25 mg/kg par voie intraveineuse (données fournisseur).

3 La filtration de l'air

La séparation du gaz et des particules des aérosols peut être réalisée de différentes manières, selon le lieu (intérieur ou extérieur) à assainir, les éléments à protéger (personnes, matériels), les normes à respecter, ou la nécessité de récupérer les particules.

Les particules présentes dans les bioaérosols peuvent être collectées par des techniques de filtration, de sédimentation (technique passive fondée sur la gravité), de précipitation électrostatique (technique consistant à collecter un aérosol ionisé sur une surface métallique de charge opposée) ou de précipitation thermique (technique utilisant la propriété de mouvement lié au gradient thermique, les particules étant attirées par les zones froides).

Le problème de la filtration d'un bioaérosol est complexe et doit conjuguer l'action de blocage des microorganismes contenus dans le flux traversant le filtre avec l'inactivation ou la destruction de ces virus ou bactéries afin de ne pas risquer la recontamination. Le comportement des bactéries et des virus piégés dans un filtre est différent. Dans le cas des virus, il n'y a pas de multiplication des particules virales car les virus sont des parasites cellulaires et ont besoin d'une cellule pour se multiplier. Ils peuvent cependant survivre si les conditions le permettent (température, humidité...). Les bactéries peuvent se multiplier, proliférer et survivre plusieurs jours dans un masque (Brosseau, McCullough et Vesley 1997).

Le comportement des microorganismes au travers du filtre dépend d'une part du diamètre aérodynamique des particules, mais également de la forme de ces particules (les bactéries comme les virus peuvent avoir des formes variables, sphériques ou allongées). En revanche, la nature des particules n'a pas d'influence sur leur capture par le filtre (Brosseau, Chen, et al. 1994).

3.1 Phénomènes liés à l'interception des particules dans un filtre

Les particules portées par un écoulement sont soumises à différentes forces qui tendent à modifier leurs trajectoires. Au cours du déplacement d'une particule dans un fluide immobile, plusieurs forces influent sur la trajectoire de la particule : la force de trainée, la force de gravité et la force d'Archimède, ainsi que la force de masse ajoutée, la force de gradient de pression et la force de Basset si le fluide est en mouvement et enfin, la force électrostatique de Coulomb.

La capture des particules par un média filtrant est liée à différents mécanismes (Figure I. 8), qui cohabitent et peuvent parfois entrer en compétition :

- Le tamisage
- La diffusion brownienne
- L'interception directe
- L'impaction inertielle
- Les forces électrostatiques

L'efficacité de filtration E varie entre 0 (aucune interception de particules) et 1 (toutes les particules sont interceptées).

$$E = (N_i - N_f) / N_i$$

avec N_i le nombre initial de particules (en amont du filtre) et N_f le nombre final de particules (en aval du filtre).

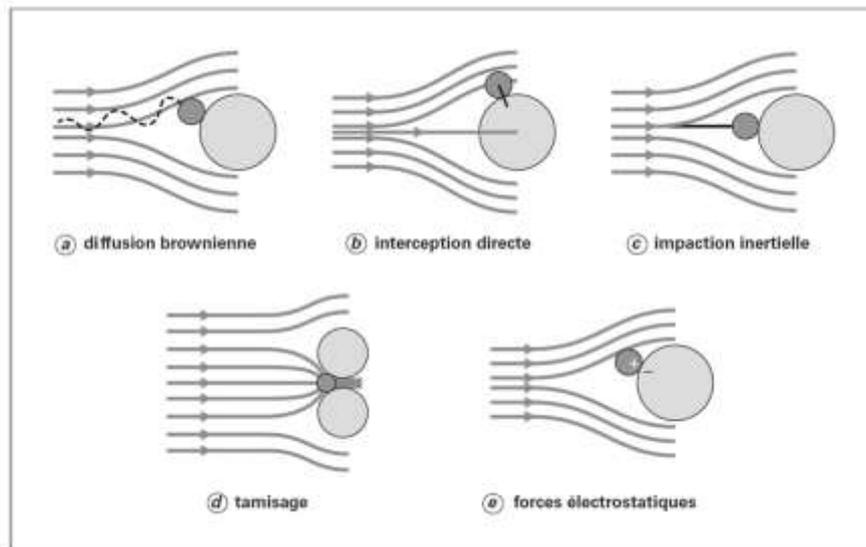


Figure I. 8 : Mécanismes de capture des particules par une fibre (Le Coq 2006)

Le **tamisage** est le mécanisme le plus intuitif : les particules dont la dimension est supérieure aux pores du filtre sont capturées par ce filtre.

La **diffusion brownienne** est un phénomène qui concerne les particules dont la dimension est inférieure au libre parcours moyen des molécules de gaz avec lesquelles elles entrent en collision. L'énergie thermique dans un gaz à l'équilibre est répartie entre les différentes molécules de gaz. Si des particules de dimension comparable aux molécules de gaz sont présentes en suspension, elles vont également être porteuses d'une partie de l'énergie du gaz. Les échanges thermiques entre les molécules de gaz et les particules vont donner naissance au mouvement brownien des particules. Ces particules parcourent une trajectoire oscillante aléatoire du fait des collisions avec les molécules de gaz et peuvent alors entrer en collision avec les fibres du filtre.

L'**interception directe** se produit lorsqu'une particule présente dans le flux d'air n'est sujette ni aux forces inertielles, ni au mouvement de diffusion, ni à des forces externes. Les particules suivent les lignes de courant qui contournent la fibre du fait de leur faible inertie.

Il y a interception directe si la distance entre le centre de la particule et la fibre est inférieure ou égale au rayon de la particule.

L'efficacité de l'interception directe est liée au nombre d'interception N_R qui est le rapport entre le diamètre de la particule et celui de la fibre.

$$N_R = d_p / d_f$$

L'efficacité de l'interception directe est proportionnelle à N_R^2

L'**impaction inertielle** concerne essentiellement les particules lourdes dont l'inertie est trop importante pour qu'elles suivent les lignes de courant de l'air lorsque celles-ci changent brusquement de trajectoire à l'approche de la fibre. L'efficacité de capture des particules par l'impaction inertielle serait nulle dans le cas d'une particule sans aucune inertie (qui suivrait les lignes de courant) et de 1 pour une particule avec une inertie infinie.

Le nombre de Strookes (St) décrit le rapport entre la distance d'arrêt de la particule et une longueur caractéristique de l'obstacle (le diamètre de la fibre d_f).

$$St = \frac{Cu\rho_p d_p^2 U_0}{18\mu d_f}$$

Lorsque le nombre de Strookes est faible, et en absence d'interception directe, le nombre de particules captées est faible car elles suivent les lignes de flux. Lorsque le nombre de Strookes est grand, l'efficacité de filtration est E_I :

$$E_I = 1 - \frac{\mu}{St}$$

Le Tableau I. 4 indique l'influence de différents paramètres entrant en jeu dans les phénomènes de filtration sur les différents modes d'interception.

Tableau I. 4 : Influence du diamètre de la particule, du diamètre de la fibre et de la vitesse du flux d'air sur l'efficacité des différents modes de filtration (Le Coq 2006)

	Augmentation du diamètre de la particule	Augmentation du diamètre de la fibre	Augmentation de la vitesse de l'air
Efficacité Brownienne	(-)	(=)	(-)
Efficacité Inertielle	(+)	(-)	(+)
Efficacité Impaction	(+)	(-)	(=)

Les différentes méthodes d'interception des particules par une fibre entrent en compétition lorsque qu'un flux chargé de particules traverse un filtre. La Figure I. 9 montre l'allure de l'efficacité des modes d'interception en fonction du diamètre de la particule. Lorsque ces modes d'interception sont associés, on remarque que l'efficacité de filtration est excellente pour les plus petits diamètres (prédominance de la diffusion brownienne) et les gros diamètres (interception directe, impaction inertielle, associés au tamisage).

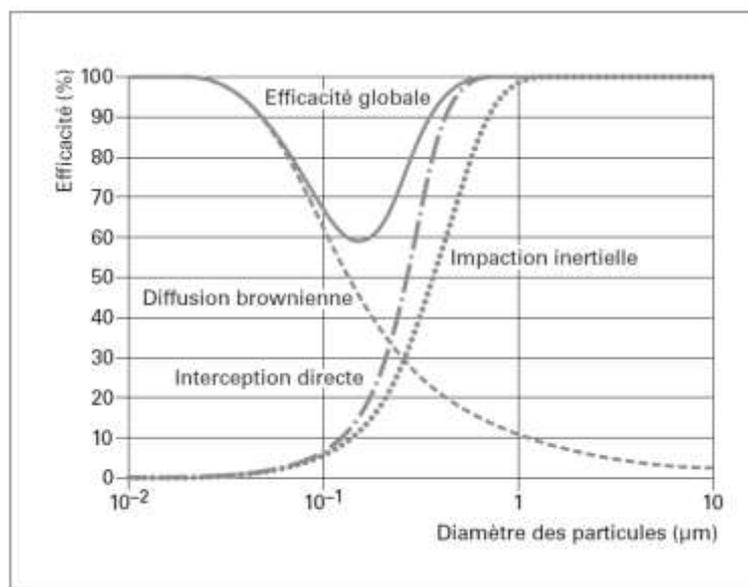


Figure I. 9 : Allure de l'efficacité des modes d'interception d'un media fibreux en fonction du diamètre des particules (Le Coq 2006)

Afin d'augmenter l'efficacité de filtration quel que soit le diamètre des particules composant l'aérosol, le chargement électrostatique du filtre peut être une solution.

Les fibres portant une charge **électrostatique** captent à la fois les particules chargées et les particules neutres. Les particules chargées sont attirées par des forces de Coulomb par les fibres de charge opposée à la particule (une étoffe chargée étant macroscopiquement neutre, il existe dans chaque nontissé chargé des fibres chargées positivement et d'autres négativement). Concernant les particules neutres, le champ électrique créé par la fibre chargée induit un dipôle dans la particule neutre qui est ensuite attirée par la fibre (Figure I. 10).

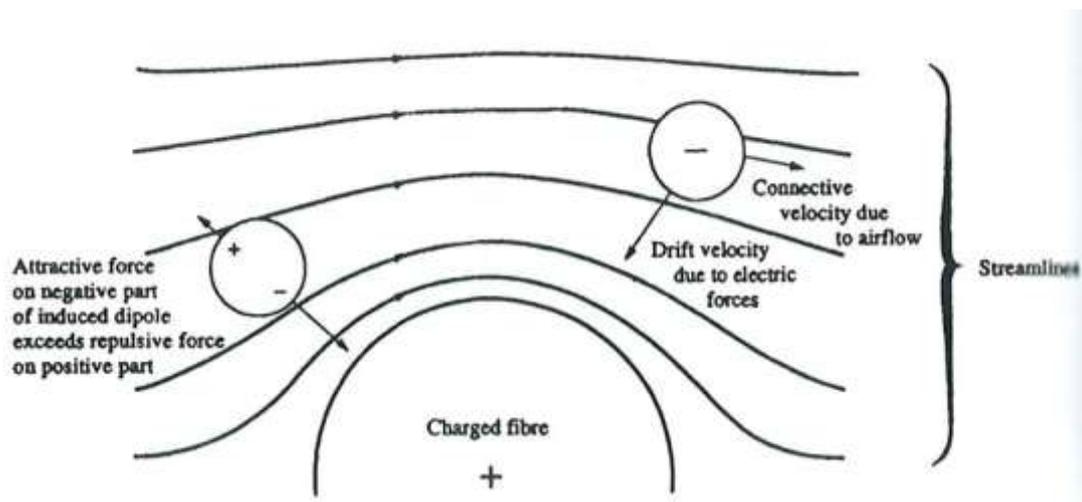


Figure I. 10 : Schéma du mécanisme de capture de particules neutres ou chargées par une fibre chargée (Brown 1993)

- Apport du traitement électrostatique

Dans le cas des masques respiratoires, les forces électrostatiques permettent d'augmenter le niveau de filtration de façon très significative (de 20% à 60% d'efficacité environ pour une couche Meltblown polypropylène).

Les filtres chargés électrostatiquement sont utilisés depuis des années. La charge électrostatique permet d'augmenter significativement le niveau de filtration, notamment concernant les petites particules (diamètre inférieur à celui des fibres) et les faibles débits d'air.

Il existe plusieurs voies pour charger électrostatiquement les filtres, principalement le chargement triboélectrique et le chargement de nappes nontissées par application d'un champ électrique ou d'un traitement corona.

Le principe du chargement triboélectrique est l'échange de charges électriques entre deux matériaux en contact. Le premier filtre ainsi fabriqué a été rapporté par Hansen en 1931. Il s'agissait d'un filtre constitué de fibres de laine et de résine d'ambre. Lorsque les deux matériaux sont cardés ensemble, des échanges de charges se produisent entre la laine et la résine. La laine se charge positivement et la résine négativement. Cette résine étant par ailleurs un excellent isolant, elle permet de conserver l'état des charges dans le matériau obtenu. La laine conductrice ne permet pas de décharger le filtre car les charges situées sur la résine et non en contact avec la laine doivent traverser la résine isolante pour atteindre la laine. En revanche, la conductivité de la laine permet d'avoir un niveau macroscopique d'énergie électrostatique assez faible.

Cette technique de chargement électrostatique d'une fibre est réalisable avec d'autres mélanges de matériaux, notamment les mélanges de polymères. Le mélange de fibres de deux polymères différents génère des échanges de charges entre ces deux matériaux et l'un des matériaux va porter une charge négative et l'autre une charge positive. Dans la plupart des cas, la charge obtenue est faible d'une part, et instable d'autre part. La Figure I. 11 donne un classement des différents polymères utilisés pour produire des filtres triboélectriques. Ce classement permet de définir la fibre qui se chargera positivement et celle qui se chargera négativement. Ce classement ne permet pas en revanche de connaître ni le niveau de la charge, ni sa stabilité. Le couple polymère/chlorofibres est le plus utilisé car il présente une forte charge au niveau microscopique et une charge plus faible au niveau macroscopique. Les mesures de charge électrostatique effectuées sur ces mélanges montrent une charge macroscopique légèrement négative, ce qui est en accord avec la position respective des fibres dans le classement de la Figure I. 11.

Un des avantages de cette technique de chargement électrostatique des filtres est qu'elle peut être utilisée pendant la fabrication du filtre par cardage, ou une fois que la structure textile est formée.

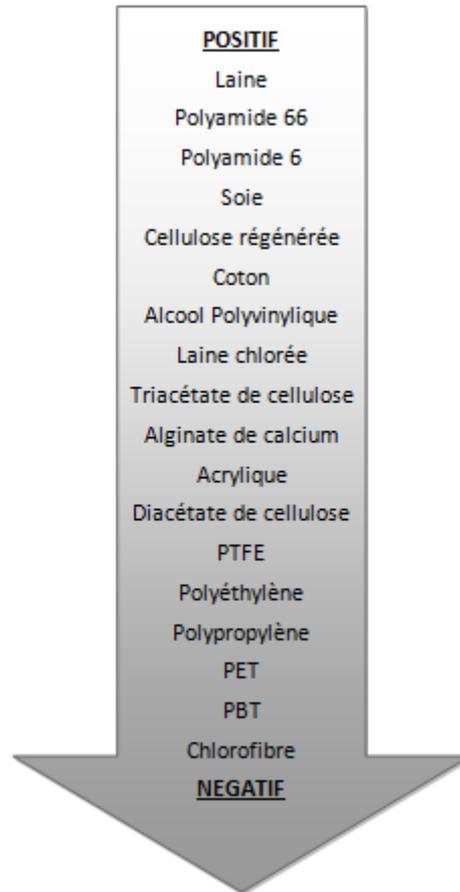


Figure I. 11 : Classement triboélectrique de fibres textiles (8)

Le chargement électrostatique de textiles filtrants, notamment de nappes nontissées déjà constituées peut se faire de différentes manières.

Avec chauffage, par application d'un champ électrique aux fibres thermoplastiques assouplies par l'application de chaleur soit sur la nappe formée (Thomas 1956), soit directement sur les fibres en sortie de filière avant de former le nontissé (Kubik and Davis 1980). Un champ électrique ionise l'air qui est ensuite projeté sur les fibres en sortie de filière. Les fibres sont rapidement refroidies ensuite après formation de la nappe et les charges sont ainsi figées dans la nappe. Le polypropylène présente l'avantage d'obtenir un bon maintien de la charge une fois formée du fait de son absence de polarité (Albrecht, et al. 2009).

L'utilisation de chaleur pour apporter des charges électrostatiques aux nontissés présente plusieurs inconvénients, de coût d'une part et d'équipement d'autre part. Des technologies

ont donc été développées pour charger des textiles thermoplastiques sans apport de chaleur préalable.

Sur des nappes non-chauffées, et particulièrement pour des nontissés en polypropylène, il est possible d'appliquer une charge électrostatique par traitement corona : une électrode à un haut potentiel émet des ions de son propre signe qui vont dériver jusqu'à un collecteur d'un plus faible potentiel. Si ce collecteur est un isolant, les charges pourront être conservées. Si le collecteur est une feuille polymère fine posée sur un élément conducteur, une charge opposée va se développer sur la feuille lorsqu'elle sera rapidement retirée du support. Les fibres du filtre ainsi chargées électrostatiquement vont chacune porter des charges positives et négatives, comme indiqué sur la Figure I. 13.

Il est également possible de charger un nontissé en polypropylène par application successive de champs électriques de polarités opposées. Cette technique consiste à faire circuler le nontissé entre un tambour (20) chargé ici positivement et une barre chargée négativement (22) puis ensuite de nouveau entre un tambour et une barre en inversant les faces du nontissé (Figure I. 12).

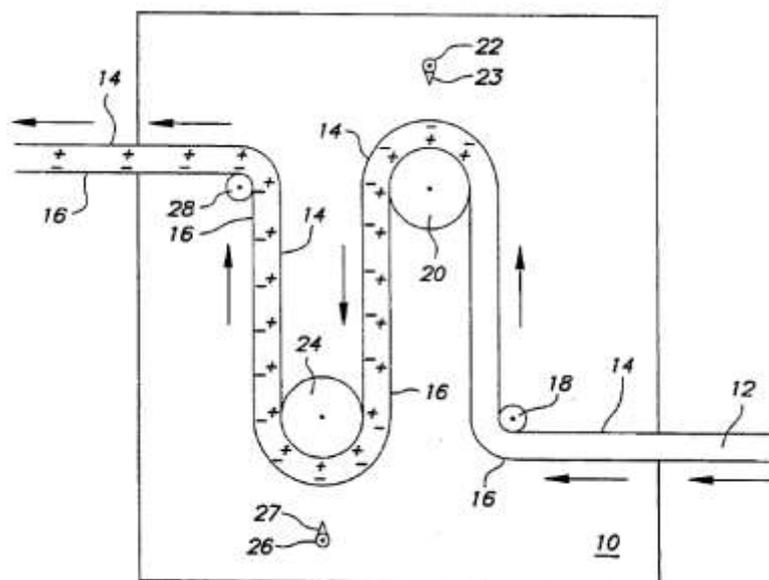


Figure I. 12 : Schéma d'un appareil de chargement électrostatique de textiles nontissés par applications successives de champs électriques de signes opposés (Tsai and Wadsworth 1995)

Cette technique, utilisée dans le domaine de la filtration, permet d'augmenter significativement l'efficacité de filtration de nontissés (Tsai and Wadsworth 1995).

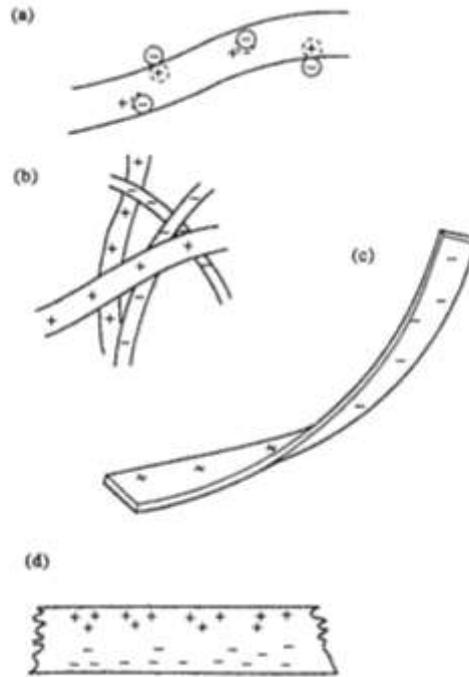


Figure I. 13 : Schématisation de la répartition des charges sur les fibres de filtres chargés a) par chargement résine/laine b) par frottement de fibres différentes c) par décharge corona d) par chargement par chauffage (Brown 1993)

3.2 Les filtres nontissés

Il existe deux techniques de filtration de l'air:

- la filtration sur support (aussi appelée à gâteau) : les particules se déposent sur le filtre et forme une couche d'épaisseur croissante avec le temps, appelée gâteau,
- la filtration en profondeur qui consiste à faire passer une suspension ou un gaz dans une masse poreuse. Les particules sont bloquées au cours du chemin tortueux qu'elles ont à parcourir.

Les filtres textiles peuvent se présenter sous forme de textiles tricotés, tissés ou nontissés. Les textiles filtrants que nous fonctionnalisons dans cette étude sont des nontissés en polypropylène fabriqués par voie fondue.

Le terme « nontissé » (« nonwoven » en anglais) regroupe un ensemble difficile à définir de manière rigoureuse. En effet, la diversité des nontissés est infinie grâce à une grande variété des fibres, fils ou filaments utilisés ainsi que des techniques qui se développent et se

multiplient avec le temps. Selon l'Association Internationale de normalisation (ISO 9092-1988) le nontissé est défini comme « une feuille manufacturée, constituée d'un voile ou d'une nappe de fibres orientées directionnellement ou au hasard, liées par friction et/ou cohésion et/ou adhésion à l'exclusion du papier et des produits obtenus par tricotage, tissage, tuftage, couturage incorporant des fils ou filaments de liage ou feutrés par foulardage humide qu'ils soient ou non aiguilletés ».

La répartition aléatoire des fibres ou filaments ainsi que les enchevêtrements permettent d'obtenir des résultats de filtration très intéressants.

Les fibres utilisées dans les nontissés peuvent être de tous types : naturelles (fibres animales, végétales ou minérales), artificielles (cellulose transformée) ou synthétiques (polymères issus des produits pétroliers).

La formation de la nappe nontissée peut s'effectuer à partir de fibres ou de filaments continus. On obtient alors des nappes, utilisées seules ou en combinaison qui peuvent être liées par différents procédés. Les nappes de fibre sont obtenues suivant 3 techniques (voie sèche, voie fondue, voie humide). Les nappes de filaments continus sont produites soit par voie fondue, soit par nappage hydrodynamique (uniquement pour la viscosse), soit par electrospinning.

Selon les matières et les technologies de fabrication utilisées, les nontissés peuvent être utilisés dans des domaines très variés. On peut ainsi les retrouver dans des lieux aussi divers que le bloc opératoire (vêtements, champs opératoires), la maison (mobilier, garde-robe ou hygiène), les usines (filtration), l'automobile ou dans les ouvrages de génie civil.

3.2.1 *Voie sèche*

La **voie sèche** utilise les techniques dérivées du textile traditionnel. La formation de la nappe peut alors être réalisée par cardage ou par voie Airlaid.

Une **cardeuse** est une machine permettant de réaliser une nappe de nontissé, en démêlant et préparant les fibres qui l'ont alimentée. Les fibres alimentent une trémie puis sont véhiculées par les différents cylindres qui forment la machine (Figure I. 14). Ces cylindres (entre 15 et 60) de diamètres différents, tournent dans le même sens ou en sens opposé, à différentes vitesses. Le rôle des cardes est d'une part de démêler les flocons de fibre,

séparer les fibres les unes des autres et les paralléliser et d'autre part d'éliminer les impuretés et les fibres courtes (IFTH 2005).



Figure I. 14 : Procédé de formation de la nappe de nontissé par cardage : ensemble des cardes permettant de démêler, séparer et paralléliser les fibres.

Ce procédé produit des voiles qui ont des propriétés mécaniques meilleures dans le sens longitudinal que transversal car les fibres sortent le plus souvent parallèles de la cardes. Les matières utilisées sont des fibres de toutes natures (naturelles synthétiques ou artificielles) ayant des longueurs comprises entre 20 et 150 mm.

La formation de la nappe par **voie Airlaid** consiste à répartir les fibres sur la nappe dans un flux d'air, après une ouvraison mécanique des flocons de fibres au moyen d'un cylindre briseur garni de grosses dents (Figure I. 15). Un des avantages de cette voie est une répartition uniforme des fibres qui donne une bonne isotropie à la nappe constituée. Cette technique permet d'utiliser des fibres de toutes natures et ayant des longueurs inférieures à 50 mm. Ces produits sont utilisés pour l'essuyage, les filtres ainsi que pour l'isolation thermique et acoustique dans l'habitat et l'automobile.

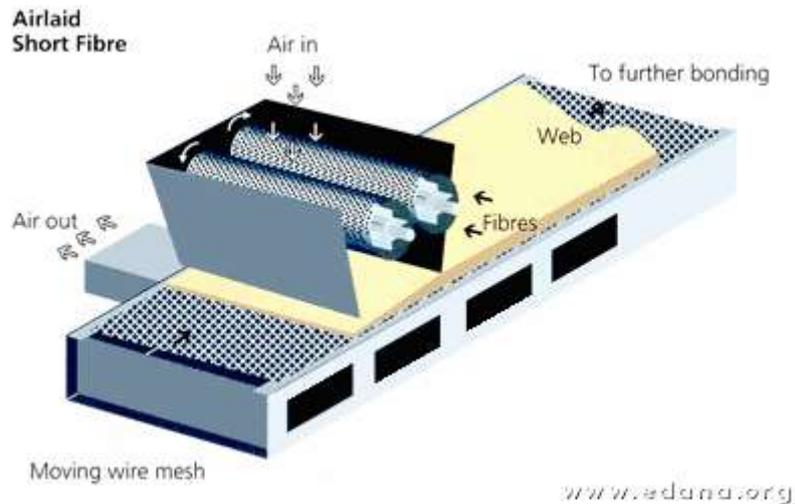


Figure I. 15 : Schéma du procédé de formation d'une nappe nontissée par voie Airlaid (EDANA 2008)

3.2.2 Voie fondue

La technologie de fabrication des nontissés par **voie fondue** est la plus importante, en terme de volume (McIntire 2008, EDANA 2008) notamment grâce à la flexibilité qu'elle offre, et aux faibles coûts de production qu'elle engendre. Cette technologie est utilisée dans la fabrication de masques de protection individuelle. Il existe deux technologies différentes de fabrication de nontissés par voie fondue : la fabrication de nappes de filaments continus (Sunbond) et la fabrication de nappes de fibres (Meltblown)

La fabrication des nontissés **Spunbond** a été mise au point en profitant des connaissances acquises au niveau de la filature des filaments synthétiques ou artificiels (IFTH 2005). Ceux-ci ne sont plus assemblés en câbles mais répartis en nappe directement à la sortie de la filière. Le processus de formation de la nappe (Figure I. 16) comporte les étapes suivantes : préparation du polymère, extrusion et filage, refroidissement puis étirage par air à haute pression, transport et ouverture en faisceaux puis nappage. Le diamètre des filaments obtenus est généralement compris en 1 et 50 μm .

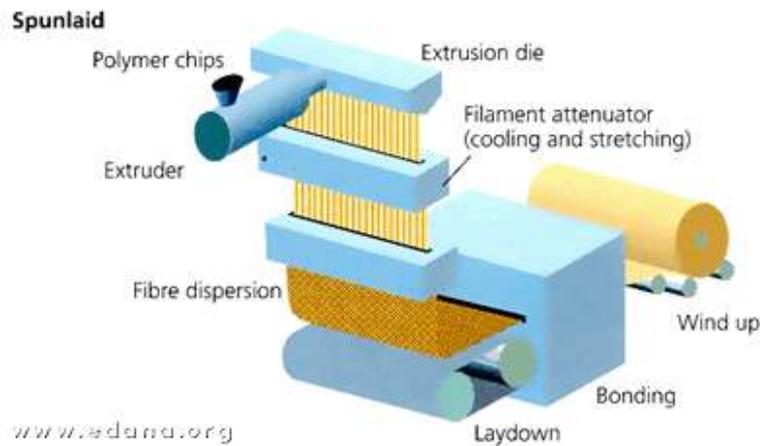


Figure I. 16 : Schéma du procédé de formation d'une nappe de nontissé par voie fondue (spunbond) (EDANA 2008)

Les nappes spunbond obtenues sont caractérisées par une excellente résistance à la déchirure, une aptitude à la déformation plastique, une ténacité élevée et un faible taux de reprise à l'humidité.

La technique **Meltblown** est dérivée de la voie fondue traditionnelle, la seule différence entre ces deux voies étant le surétirage jusqu'à la rupture des filaments extrudés avant le refroidissement.

Les structures fines et isotropes obtenues par la technologie Meltblown sont constituées de fibres fines ayant des diamètres compris généralement entre 1 et 20 μm . Les matières utilisées sont des polymères thermoplastiques, comme le polypropylène (environ $\frac{3}{4}$ du marché (McIntire 2008)) ou le polyéthylène ainsi que les polyesters (PET ou PBT) ou le polyamide. Les grammages des voiles sont compris entre 3 g/m^2 et 1000 g/m^2 (entre 10 g/m^2 et 100 g/m^2 par couche dans le cas des masques respiratoires).

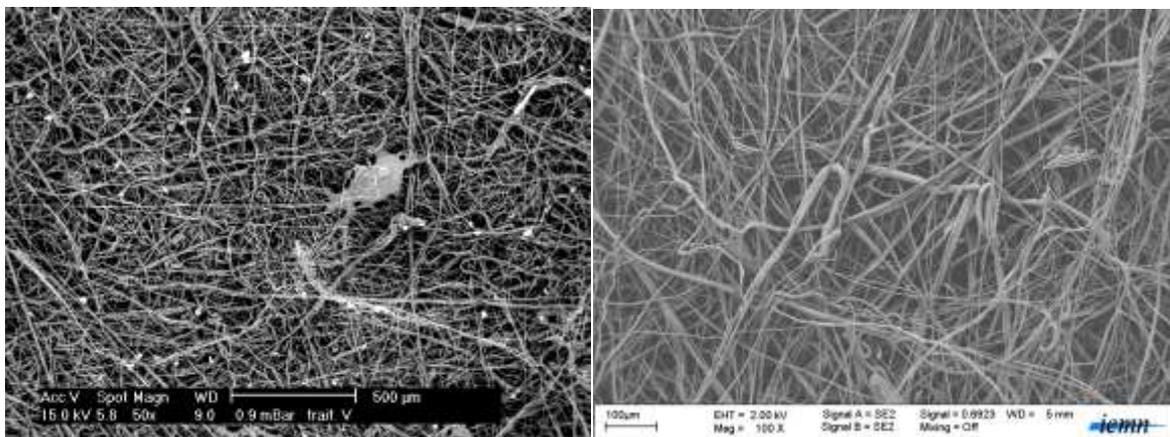


Figure I. 17 : Images MEB de Meltblown polypropylène

3.2.3 Voie humide

Le principe d'obtention des nappes en **voie humide** est très semblable au principe d'obtention du papier. Les différentes étapes de la fabrication sont : mélange de la pâte papetière et de fibres textiles, nappage de ce mélange, égouttage et séchage de la nappe (Figure I. 18). Les matières utilisées sont des fibres très courtes (longueur inférieure à 20mm) et de toutes natures (synthétiques, artificielles et naturelles). La pâte papetière peut être remplacée par un autre liant synthétique.

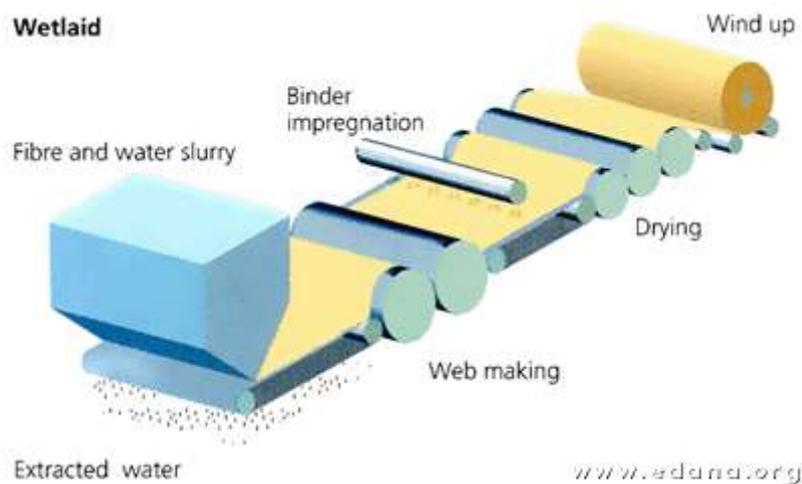


Figure I. 18 : Schéma du procédé de formation d'une nappe de nontissé par voie humide (EDANA 2008)

Les nappes fabriquées sont des produits d'essuyage, des draps chirurgicaux, des filtres.

3.2.4 Electrospinning

L'électrospinning est une technologie utilisant les forces électrostatiques pour former des filaments de diamètres entre quelques nanomètres et quelques micromètres à partir de polymères dissous ou fondus (Bhardwaj 2010). Cette technique est la plus récente dans la fabrication de voiles nontissés et elle connaît un grand essor depuis une dizaine d'années. Les travaux portant sur l'étude des paramètres du process (Thompson, et al. 2007, Chang, et al. 2006, Chocron, et al. 2008) ou des polymères utilisés se multiplient (Dalton, et al. 2007, Homayoni, et al. 2009).

Le procédé de fabrication (Figure I. 19) de voile nontissé par electrospinning est composé de trois éléments : une source d'énergie haute tension, une seringue avec une filière et un collecteur (plaque métallique ou mandrin rotatif). La source haute tension est utilisée pour

injecter la charge d'une certaine polarité dans le polymère fondu ou en solution. Le polymère est alors projeté à grande vitesse sur le collecteur d'une polarité opposée.

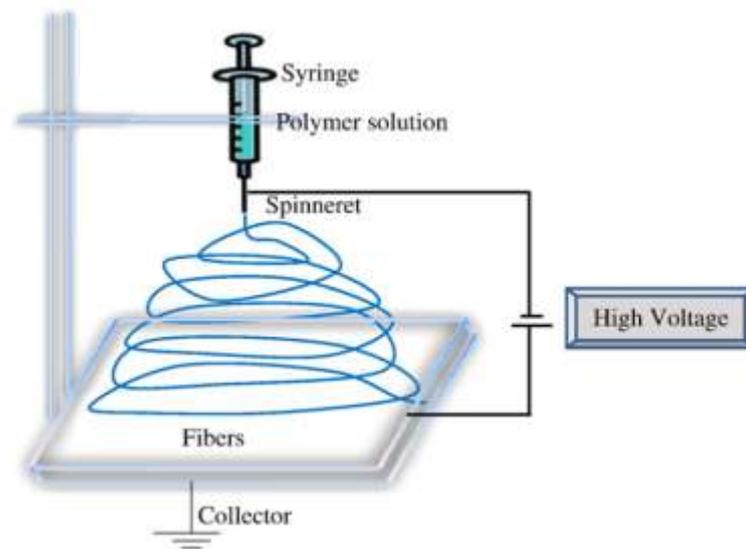


Figure I. 19 : Schéma du procédé de formation de voile nantissé par electrospinning (Bhardwaj 2010)

La variété des polymères utilisés (naturels, synthétiques, dissous ou fondus) ainsi que la finesse des fibres et la grande surface d'échange en font une technologie d'avenir. En revanche, l'électrospinning aujourd'hui n'atteint pas des débits permettant une fabrication industrielle de masse.

L'électrospinning est une technologie très prometteuse dans le secteur biomédical (2/3 des brevets relatifs à l'électrospinning portent sur les applications médicales (Bhardwaj 2010)). En effet, si les faibles cadences de production de voiles electrospinning constituent un frein pour de nombreux secteurs, la valeur ajoutée de cette technologie en fait un outil prometteur, notamment dans le cadre de la régénération tissulaire (Gumusderelioglu and Turkoglu 2002, Kang, et al. 2009).

L'électrospinning est une technologie très performante dans le domaine de la filtration par sa capacité à produire des fibres de très petit diamètre (quelques nanomètres) et ainsi fabriquer des voiles nantissés à très grande surface spécifique (Bhardwaj 2010).

3.3 Les masques respiratoires

Les masques respiratoires sont des équipements de protection individuelle couvrant le nez, la bouche et le menton permettant de protéger le porteur contre des aérosols solides ou

liquides présents dans l'environnement. Il s'agit d'équipements à usage unique dont la durée d'utilisation maximale est comprise entre 4 et 8 heures.



Figure I. 20 : Différents types de masques FFP2

Il est important de différencier les masques de protection respiratoire du masque chirurgical. Le premier a pour objectif la protection du porteur sain contre l'inhalation d'agents infectieux et doit être hermétique. Le second doit éviter la projection par le porteur de salive ou de sécrétions par les voies aériennes supérieures et est porté par un sujet infecté, ou par du personnel médical pour éviter de contaminer les patients. Le masque chirurgical est également appelé masque 3 plis.



Figure I. 21 : Masque chirurgical (trois plis)

L'association de couches dans les masques respiratoires permet d'associer les caractéristiques mécaniques et les propriétés de filtration. Les masques FFP2 commerciaux sont composés de :

- 2 couches de non tissés de différentes natures chimiques (polypropylène ou polyester) et de différents types : spunbond, cardé, aiguilleté ou calandré à l'extérieur du masque et contre le visage (cette couche est généralement plus fine de l'ordre de 12-15 g/m² afin d'obtenir une douceur au porté)

- plusieurs couches internes, généralement des Meltblown en polypropylène (2 à 4) afin d'obtenir les caractéristiques de filtration désirées.

Des éléments peuvent être ajoutés au masque comme une barrette nasale métallique, des bandes de protection nasale (mousse polyuréthane), des élastiques pour faire tenir le masque ou une valve.

- Norme EN149

De nombreuses normes de filtration existent. Elles sont adaptées aux applications. La norme EN 779 – 2002 définit par exemple le rendement gravimétrique qui est une méthode de mesure pondérale (pour les filtres à efficacité moyenne) ou l'efficacité spectrale (pour les filtres à haute efficacité) ainsi que la perte de charge admissible pour les différentes classifications (G1 à G4 et FA à F5). La norme EN 1822 définit les caractéristiques des filtres très haute efficacité HEPA (High Efficiency Particulate Air Filter) et ULPA (Ultra Low Penetration Air Filter). Dans le cas de la filtration pour la protection respiratoire, deux normes sont applicables. La première, la norme NF EN 143 s'applique aux filtres à particules des appareils de protection respiratoire, la seconde, la norme EN 149 concerne spécialement les *demi-masques filtrants contre les particules*.

En Europe, les masques de protection respiratoire préconisés dans la protection contre la grippe doivent respecter la norme EN 149 (Norme Européenne EN 149:2001) pour être commercialisés. Cette norme est intitulée « Appareils de protection respiratoire – Demi-masques filtrants contre les particules – Exigences, essais, marquage ».

La norme EN 149 spécifie les caractéristiques minimales à exiger pour des demi-masques filtrants contre les particules. Ces masques couvrent le nez, la bouche et le menton. Ces masques sont conçus pour protéger contre les aérosols liquides et solides. Les masques préconisés par les pouvoirs publics pour la protection contre la grippe sont les masques FFP2.

Plusieurs éléments sont pris en compte dans la classification : la résistance respiratoire, la pénétration des aérosols, la fuite vers l'intérieur.

La fuite vers l'intérieur est évaluée par un panel de dix personnes qui testent chacun 5 masques et qui doivent couvrir l'ensemble des caractéristiques physiques faciales. Les masques doivent remplir les deux conditions décrites dans le Tableau I. 5.

Tableau I. 5 : Conditions de fuite vers l'intérieur pour la classification FFP1, FFP2 ou FFP3

	Condition 1 : au moins 46 résultats sur 50 avec des fuites inférieures aux limites	Condition 2 : au moins 8 moyennes arithmétiques sur 10 porteurs avec des fuites vers l'intérieur inférieures aux limites
Limites pour un masque FFP1	25%	22%
Limites pour un masque FFP2	11%	8%
Limites pour un masque FFP3	5%	2%

La **résistance respiratoire** fait partie des éléments de caractérisation des masques respiratoires. Les masques doivent remplir les exigences présentées dans le Tableau I. 6.

Tableau I. 6 : Conditions de résistance respiratoire pour la classification FFP1, FFP2 ou FFP3

	Résistance maximale permise (mbar)		
	Inspiration		Expiration
	30 L/min	95 L/min	160 L/min
FFP1	0,6	2,1	3
FFP2	0,7	2,4	3
FFP3	1	3	3

La **pénétration des aérosols** est testée avec chacun des deux aérosols suivant : chlorure de sodium (aérosol polydispersé dont les particules ont un diamètre médian en masse de 0,6 μ m) et huile de paraffine (aérosol polydispersé).

Tableau I. 7 : Conditions de pénétration des aérosols pour la classification FFP1, FFP2 ou FFP3

	Pénétration initiale maximum des aérosols d'essai	
	Essai au chlorure de sodium 95 L/min (pourcentage maximal)	Essai à l'huile de paraffine 95 L/min (pourcentage maximal)
FFP1	20	20
FFP2	6	6
FFP3	1	1

Il existe une norme américaine produite par le NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) qui définit les propriétés des masques respiratoires commercialisés aux Etats-Unis. Les masques préconisés dans le cas des contaminations par des bactéries ou des virus sont les masques N95 dont les caractéristiques sont proches de celles du masque FFP2 (filtration d'au moins 95% des particules d'un aérosol de 0,3 μ m).

- Filtration de microorganismes

La diffusion des virus dans les masques N95 a été modélisée par Yi *et al.* (Yi, Fengzhi and Qingyong 2005). Ils ont constaté que la diffusion des virus au travers du masque se faisait essentiellement dans l'eau liquide condensée dans le filtre et qu'elle est limitée par la diminution du rayon des fibres et l'augmentation de l'épaisseur du masque.

Les études menées sur la filtration de virus ont montré que les masques N95 ou FFP2 présentent des caractéristiques de filtration supérieures aux masques chirurgicaux : Balazy *et al.* rapporte une pénétration de particules virales (virus bactériophage MS2) d'environ 5% pour les masques N95 alors qu'elle peut atteindre 20% voire 85% pour certains masques chirurgicaux (Balazy, et al. 2006). Pour Richardson *et al.*, l'efficacité de filtration d'un masque respiratoire N95 sur deux aérosols différents de particules virales (Coliphage MS2 et grippe H1N1), est très supérieure à celle d'un masque chirurgical (Richardson and Hofacre 2010).

Le masque respiratoire n'a pas pour vocation d'éliminer ou d'inactiver les virus. Il n'existe d'ailleurs pas de norme spécifique aux masques respiratoires précisant des caractéristiques d'activité biocide. Cependant, depuis quelques années, plusieurs brevets de masques respiratoires biocides (bactéricides ou virucides) ont été déposés et l'association de la filtration avec une action biocide est devenue un sujet de recherche important.

4 Les textiles biocides filtrants

Afin d'éliminer les microorganismes présents dans un aérosol et protéger les populations, un textile permettant de coupler l'interception des microorganismes par un système de filtration et leur inactivation ou destruction se présente comme une solution pertinente.

4.1 Les procédés d'ennoblissement textile

Différentes techniques permettant de conférer au polymère une activité biocide sont possibles : greffer des molécules biocides sur le polymère, incorporer des molécules biocides dans le polymère fondu au cours de sa mise en forme, enduire ou imprégner le textile avec une solution biocide. L'ensemble de ces techniques fait appel à des technologies de l'industrie textile.

L'**imprégnation** est une technique consistant à immerger un textile dans un bain contenant un principe actif. Le textile subit ensuite un séchage ou un traitement thermique afin de fixer le principe actif.

L'**enduction** consiste à appliquer sur un textile une résine, une cire, un polymère qui est ensuite séché. Le textile ainsi enduit peut avoir des propriétés améliorées d'imperméabilité, anti-salissures, un aspect esthétique différent du textile non enduit.

Le **foulardage** est un procédé textile permettant de déposer une quantité définie d'un produit sur un textile. Le textile après imprégnation ou enduction est emporté entre 2 rouleaux qui par pression font pénétrer la solution d'imprégnation dans le textile, en exprimant la solution en excès.

La **pulvérisation** est une technique permettant d'appliquer une solution sous forme d'aérosol sur un textile de façon uniforme. La solution à pulvériser doit avoir des propriétés

de viscosité compatibles avec la mise en aérosol pour pouvoir être appliquée de cette manière.

Le **greffage** consiste à fixer de manière covalente sur un textile des molécules, notamment bioactives afin de conférer aux textiles de nouvelles propriétés. Le greffage est généralement associé à une des techniques décrite précédemment ainsi qu'à une action de traitement thermique ou physique (ex : plasma froid, atmosphérique, laser...).

4.2 Fonctionnalisation biocide de structures filtrantes

Il est possible d'ajouter à une structure textile par greffage (Swanson 1998, Chen, Luo and Sun 2007), imprégnation (Bolduc 2004, Ishida 2005) ou enduction (Lemaître 1997, Hoffman, et al. 2007) une activité biocide et ainsi de le rendre actif contre les microorganismes. Swanson (Swanson 1998) a développé une méthode de greffage photochimique permettant d'immobiliser des ammoniums quaternaires sur un tissu afin de le rendre biocide. Le greffage de chloromélatine sur des fibres cellulosiques permet d'obtenir des structures fibreuses biocides (Chen, Luo and Sun 2007).

Certains travaux ont porté sur la fabrication de fibres biocides, par exemple un fil polymère incluant une molécule biocide, comme un acide maléique (Matsushita, et al. 2009) ou de l'iode (Takagi, Sugihara and Nakano 2008). Sun *et al.* proposent une technique pour fabriquer, notamment par extrusion réactive, des fibres polyoléfiniques greffées de fonctions amines (Sun and Badrossamay, Biocidal fibers 2009, Badrossamay and Sun 2008, Sun and Badrossamay 2008). Ces fibres peuvent être utilisées ensuite pour fabriquer des filtres présentant une action biocide.

L'ajout de particules d'argent dans les textiles antibactériens a été particulièrement utilisé ces dernières années, notamment dans des applications non filtrantes (pansements antibactériens, chaussettes anti-odeurs, prothèses vasculaires) (Vaidyanathan, et al. 2009).

Enfin, une structure textile tridimensionnelle peut permettre de piéger des agents biocides (Messier 2001). Le non tissé doit alors présenter une structure microporeuse dont les pores sont compris entre 0,2 et 300 microns afin de pouvoir retenir les molécules biocides. Celles-ci sont dispersées dans un liquide ou un gaz qui, en traversant le filtre va déposer les molécules biocides dans les interstices présentes dans le non tissé. Les molécules actives sont

alors maintenues dans les interstices formés par le réseau nontissé 3D qui peut être utilisé comme un filtre.

La principale difficulté en ce qui concerne l'activation biocide de masques respiratoires est l'association d'une action contre les microorganismes et des propriétés de filtration.

La plupart des solutions misent sur une association de couches filtrantes avec une ou deux couches biocides afin de combiner ces propriétés (Iwamoto, et al. 2008, Takashima et Iida 2006, Bolduc 2004) mais d'autres basent leur principe sur l'activation des couches filtrantes (Nonomura 2007, Bierdermann, et al. 2007).

Différents brevets concernant des masques respiratoires à propriétés biocides, et notamment virucides ont été déposés.

Takashima *et al.* ont réalisé un masque biocide en l'activant avec de l'oxyde de titane. Cette activation est réalisée par imprégnation d'un nontissé par une solution aqueuse d'alcool polyvinylique, copolymérisé avec un monomère portant un sulfonate ou un carboxylate ensuite enduit d'oxyde de titane (Takashima et Iida 2006).

Bolduc Leroux Inc. (Bolduc 2004) a déposé un brevet présentant un masque respiratoire biocide, dont l'activité est portée par une nappe nontissée imprégnée par un agent biocide (par exemple du Triclosan) et piégée entre les couches filtrantes du masque.

Kimberly Clark Worldwide a déposé un brevet (Hoffman, et al. 2007) présentant un textile filtrant pouvant être utilisé dans un masque de protection respiratoire dont la couche externe est enduite d'un fluoropolymère contenant plusieurs agents biocides. Lemelson a également travaillé sur l'activation des parties externes du masque par enduction ou imprégnation (Lemelson 1989).

GlaxoSmithKline a déposé en 2008 un brevet (Bierdermann, et al. 2007) qui propose d'utiliser des polymères réticulés ou non, comportant des groupes acides carboxyliques sur la chaîne principale dont le pH localement faible (autour de 2,8 à 5) désactive les virus. Une solution contenant le polymère dissout imprègne alors le nontissé filtrant et forme ensuite un film enrobant les fibres du nontissé par évaporation du solvant.

Arthur Nonomura a déposé un brevet (Nonomura 2007) concernant un masque germicide et virucide fabriqué à partir de l'association de couches filtrantes acides et basiques.

Enfin, il existe des masques (ou des filtres) utilisant les cyclodextrines comme molécules cages permettant de fixer des principes actifs sur le masque. Ces cyclodextrines sont fixées sur le textile de différentes façon : greffage covalent, notamment au moyen de polyacides (Zheng 2008, Cheng and Sen 2009, Zheng 2011) ou enduction (W. Wood 1996). Les cyclodextrines peuvent alors avoir plusieurs actions, soit elles sont utilisées pour capter des molécules nocives à neutraliser (W. Wood 1996), soit elles contiennent des principes actifs variés (huiles essentielles, insecticides, biocides) à libérer (Cheng and Sen 2009). Elles peuvent aussi également combiner ces deux modes d'action (Zheng 2011, Zheng 2008).

Il existe donc de nombreux travaux portant sur la fonctionnalisation biocide de structures filtrantes, notamment dans le but de fabriquer des masques respiratoires biocides. Aucun masque respiratoire activé grâce à des ammoniums quaternaire n'est fabriqué. En revanche, l'utilisation de cyclodextrines pour piéger des molécules actives dans un masque respiratoire a déjà fait l'objet de travaux, notamment en Chine (Zheng 2008, Zheng 2011).

4.3 Evaluation de l'activité biocide des textiles

La norme ISO 20743 : « Textiles — Détermination de l'activité antibactérienne des produits finis antibactériens » permet d'évaluer l'activité antibactérienne de textiles. Cette méthode est adaptée aux textiles nontissés. Elle consiste à ensemercer 6 échantillons traités et 6 échantillons témoins avec 0,2 ml d'une suspension bactérienne à 10⁵ UFC/mL. Deux bactéries sont utilisées : *Staphylococcus aureus* (Gram+) et *Klebsiella pneumoniae* (Gram-). Le dénombrement se fait ensuite après 24h d'incubation sur gélose.

La norme JIS (Japanese Industrial Standards) Z 2801 « Test for Antimicrobial Activity and Efficacy » permet d'évaluer l'activité bactéricide ou bactériostatique des supports plastiques ou de textiles. Cette méthode utilise deux bactéries modèles : *Staphylococcus aureus* (Gram +) et *Escherichia coli* (Gram-). Ce test consiste à déposer sur des échantillons de 5 cm*5 cm un inoculum de 0,4 ml de suspension bactérienne (10.10⁵ UFC/ml). Le dénombrement est réalisé après 24h d'incubation sur gélose.

5 Fonctionnalisation biocide de textiles au moyen de cyclodextrines

Découvertes par Villiers à la fin du 19^{ème} siècle (Villiers 1891), les cyclodextrines présentent l'intérêt de pouvoir former des complexes d'inclusion avec de nombreuses molécules, parmi lesquelles des molécules bioactives. La fixation de cyclodextrines sur du textile permet de piéger ces molécules et ainsi d'apporter à des textiles de nouvelles propriétés.

5.1 Généralités sur les cyclodextrines

Les cyclodextrines sont des oligomères cycliques du glucose issues de la dégradation enzymatique de l'amidon par la CGTase. Elles sont composées d'un cycle de 6 à 12 unités glucopyranoses reliées par des liaisons α -1,4. Les cyclodextrines les plus communes sont celles qui comportent 6, 7 et 8 unités glucoses et qui sont nommées respectivement α , β et γ cyclodextrines (Figure I. 22).

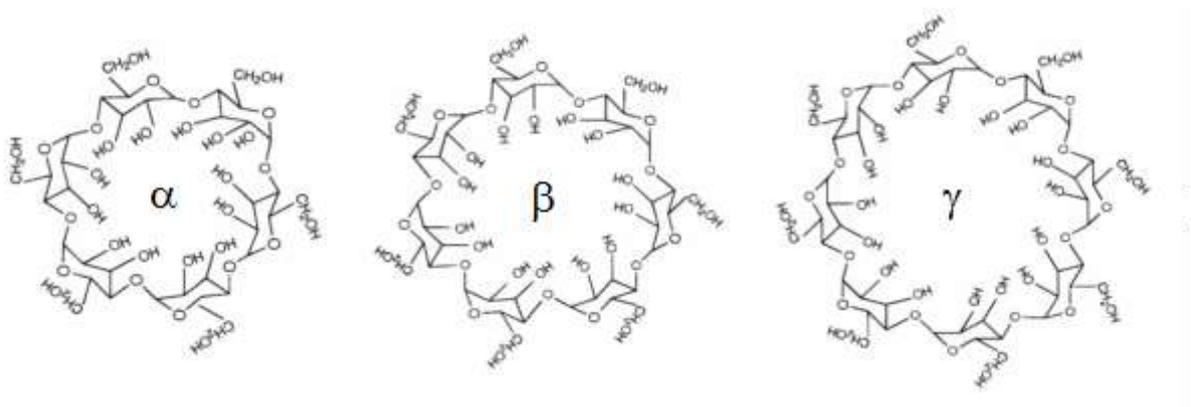


Figure I. 22 : Formules chimiques des trois cyclodextrines natives les plus courantes (α , β et γ cyclodextrines)

Certaines cyclodextrines dites modifiées peuvent être obtenues par substitution par méthylation, éthérification ou une estérification d'un ou plusieurs groupements hydroxyles présents sur la partie externe des cyclodextrines natives (α , β et γ cyclodextrines). Les cyclodextrines issues d'éthérification (comme les hydroxypropylcyclodextrines : HP β CD et HP γ CD) et les méthylcyclodextrines (me β CD) sont les plus utilisées des cyclodextrines modifiées (Jicsinszky, et al. 1996). Ces molécules sont caractérisées par leur substitution molaire (MS) qui correspond au nombre moyen de fonctions hydroxyles substituées par unité glucose (Szente and Szejtli 1999).

Le Tableau I. 8 donne les principales caractéristiques des trois cyclodextrines natives les plus courantes (α , β et γ -cyclodextrines) et de l'hydroxypropyl- β -cyclodextrine.

Tableau I. 8 : Caractéristiques des trois principales cyclodextrines et de l'HP β CD

	α	β	γ	HP β CD
Formule brute	C ₃₆ H ₆₀ O ₃₀	C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅	C ₄₈ H ₈₀ O ₄₀	C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅ . (C ₃ H ₆ O) _n
Nombre d'unités glucose	6	7	8	7
Masse molaire en g/mol	972	1135	1297	1390
Solubilité dans l'eau à 25°C (g/l)	145	18,5	232	225,5
Diamètre interne de la cavité (Å)	5,0	6,3	7,9	6,3
Hauteur du Tore (Å)	7,9	7,9	7,9	7,9
Volume de la cavité (Å³)	174	262	427	262

Les cyclodextrines ont une structure de cône tronqué imposée par le manque de libre rotation des motifs glucoses. La forme de la cyclodextrine ainsi que la distribution spécifique des groupements fonctionnels de la molécule qui lui donne un caractère hydrophile sur la face externe et hydrophobe dans la cavité interne confèrent à la cyclodextrine des propriétés d'inclusion de molécules hôtes. En effet les fonctions hydroxyles (3 par unité glucose) se trouvent à l'extérieur de la cyclodextrine et lui confèrent donc un caractère hydrophile. L'intérieur de la cavité de la cyclodextrine porte les atomes d'oxygène constituant les liaisons glucosidiques et les atomes d'hydrogène des liaisons C-H des atomes C₃ et C₅ qui lui donnent un caractère apolaire (Figure I. 23).

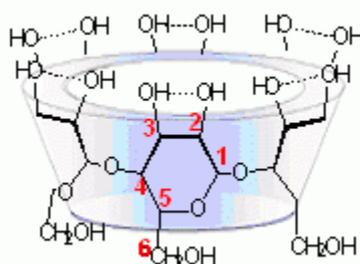


Figure I. 23 : Représentation de la forme de cône tronqué d'une cyclodextrine

La cyclodextrine peut former un complexe d'inclusion réversible avec des molécules invitées (Figure I. 24). L'inclusion peut être totale ou partielle. En solution aqueuse, la cavité des cyclodextrines est occupée par des molécules d'eau. Cet état est énergiquement instable à cause des interactions polaire-apolaire. Les molécules d'eau peuvent alors être substituées par des molécules invitées, moins polaires que l'eau et elles-mêmes en interaction avec les molécules d'eau. Le complexe cyclodextrine/molécule invitée se trouve alors dans un état thermodynamique plus favorable. Les interactions entrant en jeu dans ce phénomène d'inclusion sont de différentes natures (dipolaire, Van der Waals, liaisons hydrogènes).

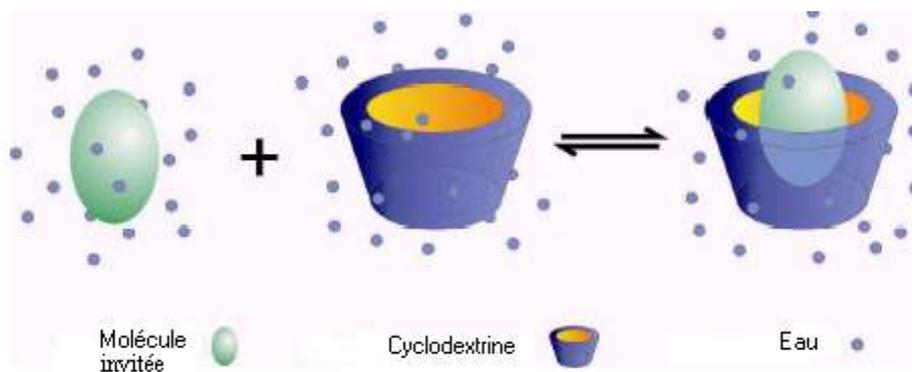


Figure I. 24 : Inclusion d'une molécule invitée dans une cyclodextrine

Les facteurs influençant la complexation sont la taille de la cavité de la cyclodextrine, la taille de la molécule invitée ainsi que sa géométrie. En effet, une molécule trop grosse ne pourra pas être incluse dans la cavité de la cyclodextrine. Certaines molécules peuvent être incluses dans les plus grosses cyclodextrines (γ -cyclodextrine par exemple) mais pas dans les plus petites (α -cyclodextrine). Inversement, certaines molécules de petite dimension ne formeront pas de complexe avec une cyclodextrine dont la cavité serait trop grande pour permettre des interactions entre la molécule et la paroi interne de la cavité. La constante d'association reflète la force d'interaction entre les deux espèces moléculaires mises en jeu.

L'inclusion de molécules biocides et spécialement des ammoniums quaternaires dans les cyclodextrines est soumise à l'affinité relative de la molécule hôte (une cyclodextrine) et de la molécule invitée. L'inclusion des chaînes alkyl hydrophobes des ammoniums quaternaires dans les cavités des cyclodextrines, elles aussi hydrophobes est un mécanisme d'inclusion privilégié.

La toxicité des cyclodextrines a été étudiée à de nombreuses reprises, sur animaux et selon différents modes d'administration, par voie intraveineuse ou orale. Aucune toxicité n'a été observée avec les différentes cyclodextrines (α , β et γ -cyclodextrines, HP β CD (Gould and Scott 2005, Lina and Bär 2004, Bellringer, et al. 1995, Til and Bär 1998)) ce qui est particulièrement important pour les applications médicales, alimentaires ou cosmétiques des cyclodextrines.

5.2 Applications

Les propriétés d'inclusion des cyclodextrines ainsi que leur non-toxicité permettent de les utiliser dans de nombreux domaines. Un des principaux secteurs utilisant les cyclodextrines est l'industrie pharmaceutique. Les cyclodextrines peuvent en effet être utilisées comme vecteurs de médicaments. L'inclusion dans les cyclodextrines permet de stabiliser certains principes actifs, et peut également augmenter leur solubilité et leur biodisponibilité.

L'industrie agroalimentaire utilise les cyclodextrines, notamment pour masquer certains composants.

En cosmétique, les cyclodextrines sont utilisées pour encapsuler des parfums ou protéger certaines molécules (Martel, Morcellet, et al. 2002). Dans certains déodorants, des cyclodextrines peuvent être présentes afin de piéger les mauvaises odeurs.

Les cyclodextrines font également l'objet de nombreuses études dans le domaine textile dans des buts variés et présentent différents intérêts selon l'application visée.

Les cyclodextrines sont en effet utilisées au cours de lavages de textiles, à la place d'agents tensioactifs, ou pour les éliminer à l'issue du cycle de lavage. Les cyclodextrines peuvent également être fixées aux fibres textiles (par exemple par greffage) pour apporter au textile les propriétés propres aux cyclodextrines et modifier les propriétés de mouillabilité des textiles (augmenter leur caractère hydrophile), augmenter leur aptitude à la teinture, ou piéger sur le textile des molécules actives (antimicrobiennes, antimoustiques...) ou des molécules à éliminer (masquage des odeurs).

De nombreux travaux ont été menés afin de fixer les cyclodextrines sur les textiles de façon permanente.

5.2.1 Procédés de fixation des cyclodextrines sur le textile

Les premiers travaux de fixation de cyclodextrines ont porté sur des textiles à base de fibres naturelles, comme le coton. En effet, le coton présente dans sa structure des fonctions hydroxyles réactives qui permettent d'obtenir un greffage covalent des cyclodextrines sur la fibre.

Szejtli *et al.* (Szejtli, et al. 1982) ont présenté en 1980 une méthode de greffage covalent utilisant l'épichloridrine, qui en milieu basique permet une réaction en 2 temps : fixation de l'épichloridrine sur le coton, puis fixation de la cyclodextrine sur l'épichloridrine. Ce premier textile greffé de cyclodextrines était destiné à la libération de médicaments, de répulsifs à insectes, d'agents antibactériens...

Différentes méthodes de fixation de cyclodextrines modifiées sur fibres ont ensuite été décrites.

L'incorporation de cyclodextrines dans le polymère constituant les fibres textiles est une autre voie de fixation des cyclodextrines sur des textiles. Uyar *et al.* (Uyar, et al. 2009) ont introduit des β -cyclodextrines dans du polystyrène par électrospinning. Le nontissé ainsi réalisé présente des bonnes propriétés de piégeage d'une molécule modèle (phénolphtaléine) grâce à la présence de cyclodextrines en surface des fibres. La réalisation du voile par électrospinning permet également d'obtenir des nontissés présentant de bonnes propriétés de filtration.

Les cyclodextrines peuvent également être incorporées dans une matrice polymère enrobant le textile (Buschmann and Schollmeyer 2005).

Le greffage de cyclodextrines sur textile peut se faire au moyen d'une activation par bombardement électronique. Les cyclodextrines peuvent alors être greffées sur textile (polypropylène (Le Thuaut, et al. 2000, B. Martel, P. L. Morcellet, et al. 2000, Martel, Weltrowski, et al. 2002, Nava-Ortiz, et al. 2009), polyéthylène (Nava-Ortiz, et al. 2009) ou coton (Abdel-Halim, et al. 2010)) ou film par l'intermédiaire du méthacrylate de glycidyle (après irradiation préalable (Nava-Ortiz, et al. 2009) ou activation par plasma (Hirotsu 2006)). Les cyclodextrines peuvent alors inclure des molécules actives, notamment antimicrobiennes et ainsi rendre les textiles actifs.

5.2.2 *Fixation de cyclodextrines sur textiles au moyen d'acides polycarboxyliques*

Des travaux antérieurs ont permis au laboratoire UMET de développer et breveter une technique permettant de fixer de façon permanente des cyclodextrines sur textile (Weltrowski, Morcellet and Martel 2003, Weltrowski, Martel and Morcellet 2006, Ruffin 2002). La réticulation des cyclodextrines ou de leurs dérivés au moyen d'acides polycarboxyliques permet de fixer les cyclodextrines de façon covalente (fibres naturelles) ou grâce à des interactions physiques sur textiles synthétiques.

La réaction est présentée dans la Figure I. 25. Dans un premier temps, l'acide polycarboxylique se déshydrate sous l'effet de la chaleur et du catalyseur (par exemple l'hypophosphite de sodium) pour former un anhydride. Une réaction d'estérification a ensuite lieu entre cet anhydride et une fonction hydroxyle de la cyclodextrine. Un autre anhydride se forme ensuite avec deux fonctions acides restantes. Une nouvelle réaction d'estérification avec une fonction hydroxyle d'une autre cyclodextrine peut alors avoir lieu et ainsi former un polymère réticulé. Dans le cas d'une fibre naturelle porteuse de groupes hydroxyles, la réaction peut se réaliser entre le polyacide et une fonction hydroxyle de cette fibre.

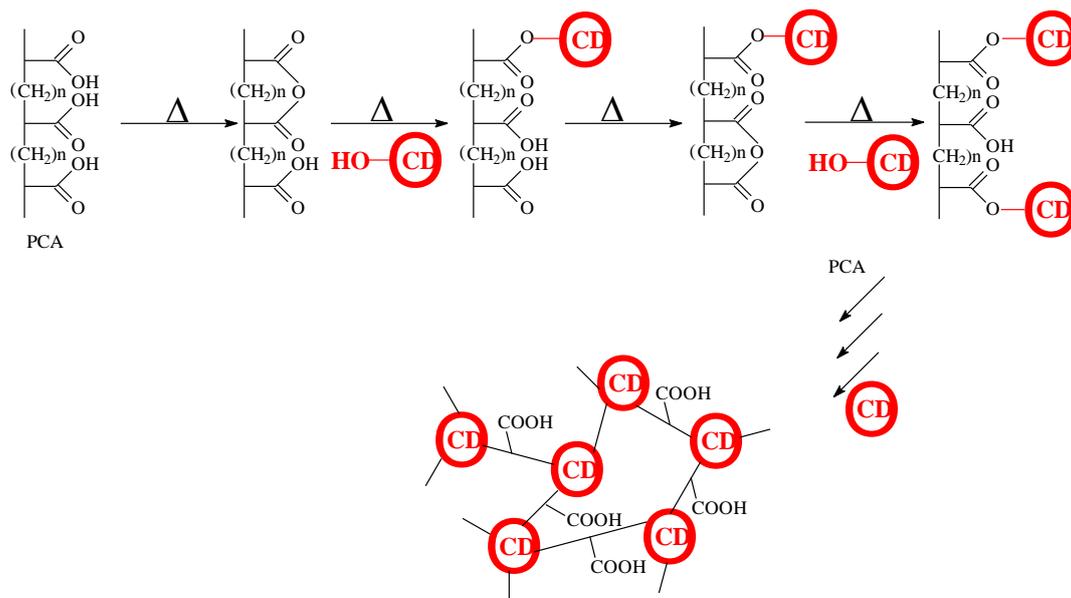


Figure I. 25 : Réaction de polymérisation de la cyclodextrine par estérification : cas général avec un acide polycarboxylique

Deux fonctions acides étant nécessaires pour former un anhydride, l'acide carboxylique utilisé doit comporter au moins 3 fonctions acides, comme l'acide citrique mais peut également en comporter d'avantage (c'est le cas de l'acide 1,2,3,4-butane tetracarboxylique ou de l'acide polyacrylique (Martel, Weltrowski, et al. 2002)). Les fonctions acides doivent par ailleurs être espacées préférentiellement de 3 ou 4 liaisons afin de former des anhydrides cycliques intermédiaires de 5 ou 6 chaînons.

Le réseau réticulé obtenu est constitué de cyclodextrines et du polyacide et présente donc d'une part les cavités des cyclodextrines et d'autre part des fonctions acides n'ayant pas réagi. La formation de ce réseau permet une fonctionnalisation par enrobage, qui est une fixation physique. Il est donc possible de fonctionnaliser par cette technique des fibres ne présentant pas de groupes réactifs (par exemple NH_2 ou OH) ayant des affinités avec les cyclodextrines ou les fonctions acides de l'agent réticulant (Martel, Morcellet, et al. 2002). Dans le cas d'un textile en fibres naturelles possédant des groupes actifs hydroxyles, l'enrobage est associé à des liaisons covalentes entre les fibres et le polymère de cyclodextrines formé.

- Paramètres influençant la réaction

Cette réaction est dépendante de la température du traitement thermique, de sa durée, et de la concentration des réactifs (Ruffin 2002, Martel, Morcellet, et al. 2002). La nature de l'acide polycarboxylique, de la cyclodextrine et du catalyseur utilisés a également une influence (Martel, Weltrowski, et al. 2002).

Le gain de masse obtenu par enrobage des fibres augmente avec la température de traitement thermique. En absence de chauffage, aucun gain de masse n'est observé (Ducoroy 2006).

Le gain de masse augmente avec la durée de traitement thermique pour une température donnée jusqu'à l'obtention d'un palier de gain de masse maximal (Ducoroy 2006).

La concentration en réactifs de la solution d'imprégnation a une influence directe sur le taux d'enrobage obtenu, indépendamment des conditions de traitement thermique (Blanchemain 2005).

L'influence de l'acide polycarboxylique a été étudiée par D. Ruffin (Ruffin 2002) qui a montré que la quantité de polymère insoluble de β -cyclodextrine formé est beaucoup plus importante, dans les mêmes conditions avec le BTCA qu'avec l'acide citrique ou l'acide polyacrylique. Martel *et al.* (Martel, Morcellet, et al. 2002) ont montré qu'avec la β -cyclodextrine, le BTCA permet d'obtenir une réaction de polymérisation plus rapide qu'avec l'acide citrique et l'acide polyacrylique.

- Applications

Cette réaction de polymérisation, brevetée par le laboratoire a été utilisée pour fonctionnaliser différents textiles, en laine, coton (Martel, Weltrowski, et al. 2002), polyéthylène téréphtalate (Martel, Morcellet, et al. 2002, Blanchemain, Haulon et Martel, et al. 2005, Ducoroy, Martel, et al. 2007, Ducoroy, Bacquet, et al. 2008), polyamide (El Ghoul, Campagne, et al. 2008, El Ghoul, Martel et Morcellet, et al. 2007). Tous les textiles peuvent être fonctionnalisés par cette technique, quelle que soit leur structure (tricot, tissé, nontissé) et leur matière car elle ne nécessite pas de fonction particulière pour permettre l'accroche du polymère. En revanche, la température de traitement thermique nécessaire à la formation du polymère de cyclodextrines peut présenter une limite à l'utilisation de certains

textiles en polymère dont la température de fusion se situerait en deçà de 150°C (polyéthylène, polypropylène (El Ghoul, Martel et El Achari, et al. 2010), acide polylactique).

Les textiles fonctionnalisés par le polymère de cyclodextrines présentent des propriétés améliorées de capture et de libération de diverses molécules actives par rapport à ces mêmes textiles non fonctionnalisés.

Grâce à la possibilité offerte d'encapsuler une grande variété de molécules, les textiles fonctionnalisés par les cyclodextrines ont fait l'objet d'études dans de nombreux domaines :

- les biomatériaux avec notamment des prothèses vasculaires (Blanchemain, Haulon, et al. 2005, Hildebrand, et al. 2005, Blanchemain, Marcon-Bachary, et al. 2007, Blanchemain, Traisnel, et al. 2007, N. Blanchemain, S. H. Laurent, et al. 2007, Blanchemain, Chai, et al. 2008, N. Blanchemain, F. C. Laurent, et al. 2008) ou viscérales (El Ghoul, Campagne, et al. 2008)
- la parodontologie (Tabary, et al. 2007, Leprêtre, et al. 2007, Boschini, et al. 2006)
- la protection anti-moustiques (Martel, Ruffin et Hougard, et al. 2004)
- la dépollution des sols par captation des métaux lourds (Ducoroy 2006, Ducoroy, Martel, et al. 2007, Ducoroy, Bacquet, et al. 2008, Ducoroy, Martel, et al. 2007)

5.2.3 *Activation biocide des textiles fonctionnalisés par les cyclodextrines*

L'inclusion de principes actifs de types variés, comme des antibiotiques (Blanchemain, Haulon, et al. 2005, El Ghoul, Campagne, et al. 2008, Haulon, et al. 2007) ou des antiseptiques (Tabary, et al. 2007) dans les cyclodextrines composant le polymère enrobant les fibres est réalisée par imprégnation en solution aqueuse, la présence d'eau favorisant l'inclusion.

Il existe peu de données dans la littérature sur les complexes cyclodextrines/ammoniums quaternaires. On trouve néanmoins quelques résultats présentant des constantes d'association et des géométries supposées de complexes.

Le complexe β CD/bromure de N-(1,1,2,2-tetrahydroperfluorooctyl)-N,N,N-triméthylammonium étudiée par Patil *et al.* (Patil, et al. 2007) a une constante d'association de $1,26 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ pour un complexe 1:1.

Le complexe β CD/3-alkoxyl-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium (avec des chaînes alkyl avec 8, 12 et 14 carbones) étudié en microcalorimétrie présente des constantes d'association croissantes pour des longueurs de chaînes carbonées croissantes ($1,08 \cdot 10^3$, $2,86 \cdot 10^4$, $1,42 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ respectivement) pour des complexes 1 :1, 1 :1 et 2 :1 respectivement (Sun, et al. 2005).

L'inclusion du chlorure de di-n-decyl-diméthylammonium dans diverses cyclodextrines (α CD, β CD, γ CD, HP α CD, HP β CD) a été étudiée par Leclercq *et al.* (Leclercq, et al. 2007).

L'inclusion du chlorure de di-n-decyl-diméthylammonium dans les cyclodextrines peut se réaliser selon différentes géométries, par l'inclusion d'une ou de deux chaînes alkyl dans une ou deux cyclodextrines (Figure I. 26) formant des complexes 1:1 ou 2:1 (deux cyclodextrines pour une molécule de chlorure de di-n-decyl-diméthylammonium).

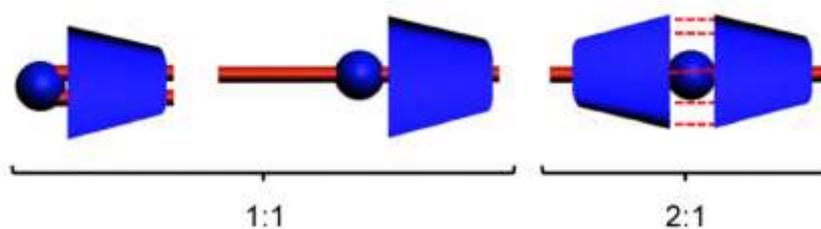


Figure I. 26 : Géométries possibles du complexe cyclodextrine/chlorure de di-n-decyl-diméthylammonium d'après Leclercq (Leclercq, et al. 2007)

Dans le cas de l'HP β CD, la géométrie d'inclusion privilégiée est un complexe 1:1 avec l'inclusion des deux chaînes alkyl dans la cyclodextrine. La constante d'association calculée de ce complexe est de 26100 M^{-1} .

Le mécanisme supposé du mode d'action contre les bactéries du chlorure de di-n-decyl-diméthylammonium ainsi complexé est dans un premier temps l'attraction électrostatique de l'ammonium (représenté par une boule bleue sur la Figure I. 26) par la paroi cellulaire, puis après décomplexation et libération de l'ammonium, les chaînes alkyl déstabilisent la paroi bactérienne et détruisent ainsi la bactérie.

La complexation avec l'HP β CD dans rapport équimolaire augmente la concentration minimale inhibitrice de 55 $\mu\text{mol/l}$ pour le chlorure de di-n-decyl-diméthylammonium seul à 180 $\mu\text{mol/l}$ pour le complexe. Ceci montre que malgré l'inclusion, le chlorure de di-n-decyl-diméthylammonium conserve une activité biocide.

6 Conclusion

Au cours de cette étude bibliographique, nous avons présenté les principaux microorganismes infectieux (bactéries et virus) contre lesquels il est indispensable de se protéger. Cette protection peut se faire de deux façons : en détruisant les microorganismes avant qu'ils n'infectent les personnes, ou en protégeant ces mêmes individus par des systèmes de filtration qui empêchent les microorganismes de les atteindre. L'association de ces deux modes de protection permettrait de protéger les individus de façon plus efficace.

Des textiles peuvent être utilisés pour cette protection, pour leur capacité à filtrer les particules infectieuses d'une part, et leur activité biocide contre les microorganismes d'autre part. Notre étude s'est portée sur l'association de ces deux modes d'actions sur un même textile, au sein d'un masque respiratoire dont le but est le piégeage des microorganismes. Nous avons montré que cette association filtration/activité biocide est difficile à mettre en œuvre.

Nous avons présenté la fonctionnalisation de textiles par la cyclodextrine. Ces molécules-cages réticulées au moyen d'acides carboxyliques permettent de piéger des principes actifs. Les ammoniums quaternaires ont été choisis comme molécule biocide pour cette étude. L'étude bibliographique a montré que les chaînes alkyles des ammoniums quaternaires peuvent être incluses dans les cyclodextrines.

Partie II : Réactifs, matériels et méthodes

1 Fonctionnalisation des nontissés

Afin d'obtenir des nontissés filtrants à activité biocide, une fonctionnalisation en 2 étapes a été réalisée. La première étape consiste à enrober les fibres du non-tissé d'un polymère de cyclodextrines. Ces molécules-cages pourront inclure, grâce à la seconde étape de la fonctionnalisation, les molécules biocides, qui seront ainsi piégées par le nontissé.

1.1 Réactifs

- Les cyclodextrines

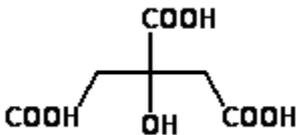
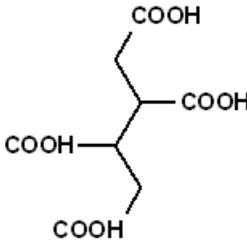
2 cyclodextrines ont été utilisées dans cette étude : la β CD (Kleptose® β CD) et l'HP β CD (Kleptose® HPB (MS : 0,65)) fournies par Roquette.

Les principales caractéristiques de ces cyclodextrines sont présentées dans la partie I. 5.1.

- Les polyacides

2 polyacides ont été utilisés dans notre étude : l'acide citrique (CTR) qui est un triacide et l'acide 1-2-3-4, butanetetracarboxylique (BTCA) qui est un tétraacide. Ils ont été fournis par Sigma-Aldrich. Les principales caractéristiques de ces polyacides sont présentées dans le Tableau II. 1.

Tableau II. 1 : Données chimiques de l'acide citrique et de l'acide 1-2-3-4, butanetetracarboxylique

Produits	Acide citrique	Acide 1-2-3-4, butanetetracarboxylique
Formule		
Masse molaire (g/mol)	192	234
Point de fusion (°C)	153-159	195-197
Solubilité (20°C, eau)	592 g/L	100 g/L
CAS	5949-29-1	1703-58-8

- Les catalyseurs

Dans les études précédentes réalisées au laboratoire, différents sels de sodium ont été utilisés pour catalyser la réaction de polymérisation des cyclodextrines (Ruffin 2002). Les principales caractéristiques des sels de sodium utilisés sont regroupées dans le Tableau II. 2.

Tableau II. 2 : Données chimiques des sels de sodium

Produits	Hypophosphite de sodium	Phosphate de sodium monobasique	Phosphate de sodium dibasique
Formule	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{P}-\text{O}^- \text{Na}^+ \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH}-\text{P}-\text{O}^- \text{Na}^+ \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH}-\text{P}-\text{O}^- \text{Na}^+ \\ \\ \text{O}^- \text{Na}^+ \end{array}$
Apparence	Cristaux blancs	Poudre blanche	Poudre blanche
Masse molaire (g/mol)	87,98	119,98	141,96
Densité	NC	NC	1,520 g/cm ³
Point de fusion (°C)	90	NC	NC
CAS	123333-67-5	7558-80-7	7558-79-4

D'autres sels permettant de catalyser la réaction de réticulation des polyacides ont été testés afin d'optimiser la réaction de formation du polymère de cyclodextrines. Les données chimiques des sels d'ammonium (hypophosphite et phosphates monobasique et dibasique) utilisés sont regroupées dans le Tableau II. 3.

Tableau II. 3 : Données chimique des sels d'ammonium

Produits	Hypophosphite d'ammonium	Phosphate d'ammonium monobasique	Phosphate d'ammonium dibasique
Formule	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{P}-\text{O}^- \text{NH}_4^+ \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{OH}-\text{P}-\text{O}^- \text{NH}_4^+ \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{OH}-\text{P}-\text{O}^- \text{NH}_4^+ \\ \\ \text{O}^- \text{NH}_4^+ \end{array}$
Apparence	Cristaux blancs	Cristaux blancs	Cristaux blancs
Masse molaire (g/mol)	83,03	115,03	132,06
Densité	NC	1,800 g/cm ³	1,620 g/cm ³
Point de fusion (°C)	NC	190	155
CAS	7803-65-8	7722-76-1	7783-28-0

Des sels de potassium (phosphate monobasique et dibasique) ont également été testés (Tableau II. 4).

Tableau II. 4 : Données chimiques des sels de potassium

Produits	Phosphate de potassium monobasique	Phosphate de potassium dibasique
Formule	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{OH}-\text{P}-\text{O}^- \text{K}^+ \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{OH}-\text{P}-\text{O}^- \text{K}^+ \\ \\ \text{O}^- \text{K}^+ \end{array}$
Apparence	Cristaux blancs	Granulés blancs
Masse molaire (g/mol)	136,09	174,18
Densité	2,338g/cm ³	2,300g/cm ³
Point de fusion (°C)	252,6	NC
CAS	7778-77-0	7758-11-4

- Le tensioactif (TA)

Afin d'augmenter la mouillabilité du nontissé polypropylène, un agent mouillant (tensioactif non ionique) a été utilisé dans cette étude, l'Erkantol® NR fourni par Tanatex Chemical.

Il s'agit d'un éther polyglycolique d'alcool gras. Il présente une bonne stabilité en milieu acide indispensable pour l'utilisation dans la solution d'imprégnation (pH 2-3). Ses principales caractéristiques sont données dans le Tableau II. 5.

Tableau II. 5: Caractéristiques du tensioactif

Masse volumique	1,0 g/cm ³
Viscosité à 23°C	100 mPa.s
pH à 23°C	5-7

Le tensioactif est utilisé en pourcentage massique de la solution commerciale.

1.2 Nontissés

- Meltblown

Les structures nontissées fonctionnalisées dans cette étude sont des nontissés Meltblown. Ces nontissés sont utilisés comme couches filtrantes au sein de masques respiratoires commerciaux et ont donc été choisis pour le projet.

2 structures Meltblown en polypropylène ont été utilisées pour l'étude, l'une de 20 g/m² et l'autre de 30 g/m². Le diamètre moyen fibres utilisées est compris entre 3 et 4 µm. L'épaisseur du nontissé est d'environ 135 µm pour le Meltblown 20 g/m² et 200 µm pour le Meltblown 30 g/m².

La Figure II. 1 présente une vue macroscopique du Meltblown 20 g/m² utilisé.



Figure II. 1 : Nontissé Meltblown en polypropylène 20g/m²

Des observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) du Meltblown 20g/m² (Figure II. 2) permettent d'observer la structure Meltblown (grossissement x1000 et x100).

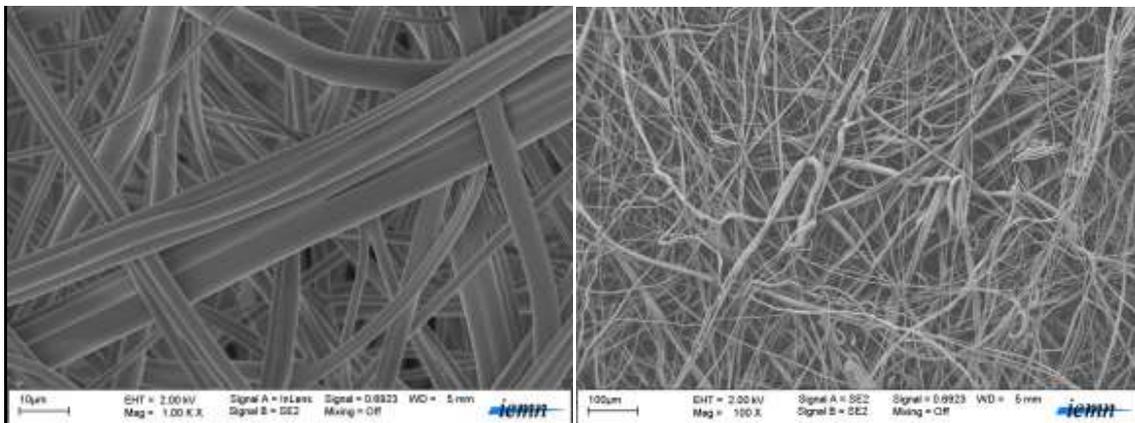


Figure II. 2 : Images MEB du nontissé Meltblown 20g/m²

Dans la suite de ce document, les Meltblown 20g/m² et 30 g/m² seront appelés respectivement M20 et M30.

- Spunbond

Un nontissé Spunbond en polypropylène de 25g/m² a été utilisé dans cette étude (Figure II. 3). Dans la suite de ce document, il sera appelé S25.

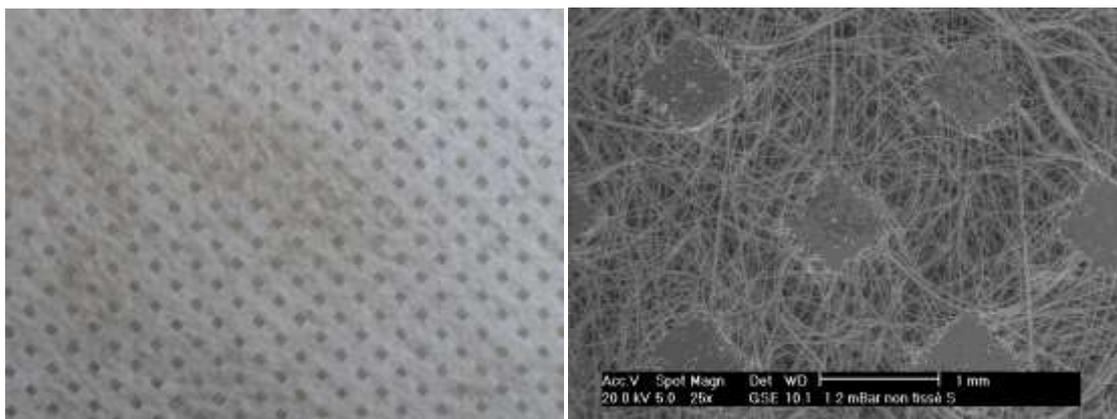


Figure II. 3 : Nontissé spunbond en polypropylène utilisé lié par calandrage

1.3 Synthèse du polymère de cyclodextrines

Le polymère de cyclodextrines est réticulé autour les fibres du nontissé par la méthode qui sera décrite par la suite (1.4). Afin de pouvoir réaliser certains tests de caractérisation (IRTF, ATG, viabilité cellulaire), il est impératif de l'avoir sous forme de poudre indépendante de la fibre textile. Pour cela, les polymères de cyclodextrines sont obtenus par une synthèse développée au laboratoire (Martel, Ruffin et Morcellet, et al. 2005).

Une solution de cyclodextrines est préparée avec des concentrations de 100 g/L pour le polyacide (CTR ou BTCA), 30 g/L de $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ et 100 g/L d'HP β CD. Cette solution est concentrée par évaporation à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le gel obtenu est ensuite chauffé à 140°C dans un bain d'huile pendant 30 minutes sous vide. Le solide est ensuite mis en suspension dans l'eau afin de séparer la partie soluble de la partie insoluble sur un fritté. La fraction soluble est dialysée à travers une membrane (12.000 – 14.000 daltons) et lyophilisée. Une poudre de polyCTR-HP β CD (ou polyBTCA-HP β CD) est ainsi obtenue.

1.4 Fixation des cyclodextrines sur le nontissé

Afin de fonctionnaliser les nontissés en polypropylène par les cyclodextrines, les échantillons sont découpés au format A4 puis séchés à l'étuve à 104°C, mis dans un dessiccateur et enfin pesés. Une solution d'imprégnation contenant les cyclodextrines est préparée pendant ce temps. Cette solution contient un acide (X en g/100mL), un catalyseur (Y en g/100mL), et la cyclodextrine (Z en g/100mL). Le tensioactif est ensuite ajouté (T en g/100mL) après dissolution totale des réactifs dans l'eau. Le rapport des réactifs est alors présenté sous la forme X/Y/Z/T.

Les échantillons sont ensuite immergés dans la solution afin d'être imprégnés (Figure II. 4). Ils sont ensuite exprimés entre les rouleaux d'un foulard dont la pression est fixée à 2 bar afin d'éliminer l'excès de solution (Figure II. 5). La vitesse de rotation des rouleaux est fixée à 1 mètre/min. Le taux d'emport peut alors être déterminé :

$$\text{Taux d'emport}(\% \text{ massique}) = \frac{m_h - m_i}{m_i} \times 100$$

avec m_i : masse initiale et m_h : masse humide.

Les échantillons sont ensuite fixés sur un cadre à picots puis introduits dans la rame de finition pour être séchés à 90°C. Ils sont ensuite soumis au traitement thermique dans la rame de finition. Les échantillons sont enfin lavés dans trois baignoires d'eau du robinet à 60°C puis un bain d'eau distillée afin d'éliminer les réactifs non polymérisés. Les échantillons sont ensuite séchés dans la rame de finition (104°C) puis mis dans un dessiccateur et enfin pesés.

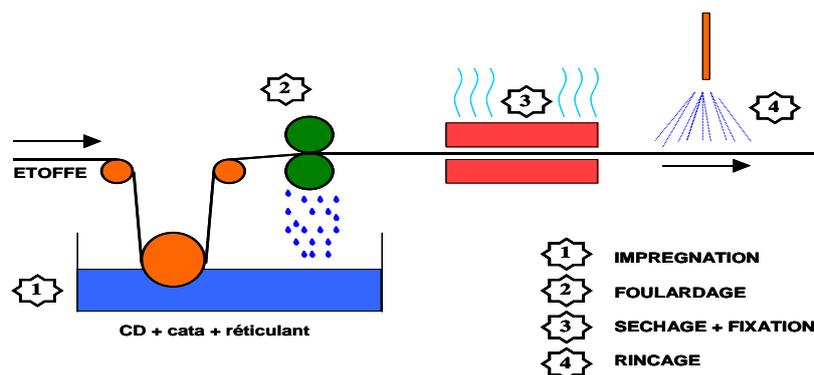


Figure II. 4 : Schéma du procédé de greffage des nontissés (procédé en ligne continue)



Figure II. 5 : Foulard et rame de finition pour la fonctionnalisation des nontissés (procédé discontinu)

Le taux d'enrobage sera présenté dans cette étude sous la forme $CD=X\%wt$.

1.5 Techniques de caractérisation des nontissés fonctionnalisés

1.5.1 Mesure du gain de masse

Le taux de fonctionnalisation par les cyclodextrines des nontissés est évalué par méthode pondérale. Le gain de masse est obtenu en pourcentage massique :

$$\text{Gain de masse (\%wt)} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100$$

Avec m_f : masse finale de l'échantillon (g)

m_i : masse initiale de l'échantillon (g)

1.5.2 Mesure de la tension de surface

Cette technique de caractérisation consiste à mesurer la tension de surface de liquides. Les mesures sont réalisées au moyen d'un tensiomètre Prolabo T.D. 2000 à partir de la méthode de l'anneau de Nouy. Dans notre cas l'anneau de Nouy est remplacé par un étrier (forme H) en platine qui est plongé dans le liquide à étudier. Le récipient contenant le liquide est ensuite abaissé au moyen d'une vis sans fin jusqu'à rupture du ménisque. La force mesurée à la rupture du ménisque correspond à la tension interfaciale du liquide.



Figure II. 6 : Tensiomètre Prolabo T.D. 2000

Cette technique nous permettra de choisir la concentration en tensioactif nécessaire pour obtenir une bonne mouillabilité du nontissé Meltblown. Ces essais ont été réalisés à l'IFTH.

1.5.3 *Mesure de l'angle de contact*

L'angle de contact formé par des liquides en contact avec des supports textiles est mesuré avec un appareil FACE contact-angle meter.

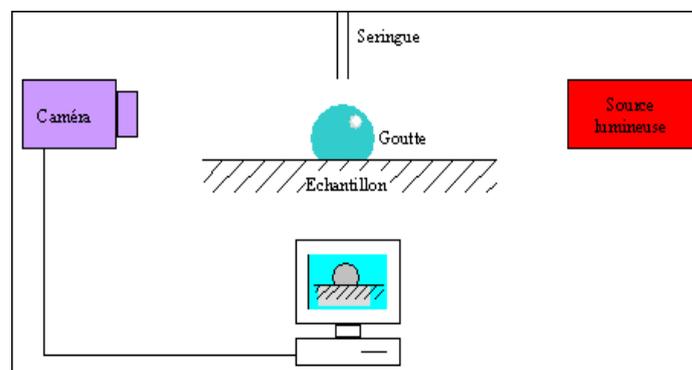


Figure II. 7 : Schéma du système de mesure de l'angle de contact

Cette technique permet de mesurer l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur un support (ici support textile). L'angle de contact est mesuré après prise d'image à l'aide d'une caméra (Figure II. 7 et Figure II. 9) après 2 secondes. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, sur une vue en coupe, la tangente D1 à la courbe formée par le profil de la goutte et la droite D2 représentant la surface solide forment un angle, appelé angle de contact (Figure II. 8). 20 mesures sont réalisées pour chaque essai.

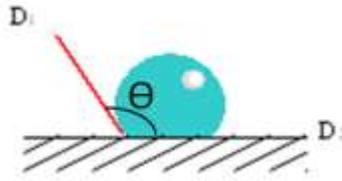


Figure II. 8 : Mesure de l'angle de contact.

La forme de la goutte et l'angle de contact entre le liquide et le solide sont déterminés par les tensions superficielles et interfaciales des phases en présence (liquide, solide, gaz).

L'angle θ caractérise la mouillabilité du liquide sur le support:

- Si θ est élevé, le liquide mouille peu la surface.
- Si θ est faible, le liquide mouille bien la surface.



Figure II. 9 : Installation de mesure de l'angle de contact : "Face contact-angle meter " + caméra

Cette technique nous permettra d'évaluer l'influence de l'ajout de tensioactif sur la mouillabilité du nontissé.

Les mesures d'angle de contact ont été réalisées à l'IFTH.

1.5.4 Spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie IRTF est basée sur l'étude de l'absorption (ou de la réflexion), par l'échantillon analysé, des radiations électromagnétiques comprises entre 1 et 1000 μm . Cette technique nous permettra de mettre en évidence certains groupes fonctionnels propres au polymère de cyclodextrine sur les nontissés fonctionnalisés.

Les spectres présentés dans cette étude ont été réalisés sur un appareil Spectrum One de PERKIN ELMER Instruments à Transformée de Fourier par InfraRouge en Réflexion (IR-ATR : Attenuated Total Reflectance) à l'UMET.

1.5.5 *Analyse thermogravimétrique (ATG)*

L'appareil utilisé est un TGA Q50 de TA Instruments de l'UMET. Les mesures ont été réalisées sous atmosphère O₂ et l'échantillon est chauffé de la température ambiante jusqu'à 550°C à raison de 5°C/min.

L'ATG nous permettra d'étudier la modification du profil de décomposition de nos échantillons.

1.5.6 *Microscopie Électronique à Balayage (MEB)*

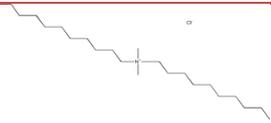
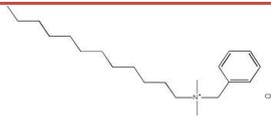
Dans notre étude, les échantillons ont été métallisés à l'or avant leur observation au MEB. Ces observations ont été réalisées à l'IFTH ou à l'IEMN (Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie, UMR CNRS 8520) de Lille. La tension appliquée a été réglée entre 1 et 5kV avec des agrandissements allant jusque 100000.

2 Activation biocide

2.1 Molécules biocides

Deux molécules biocides ont été choisies pour activer les nontissés. Il s'agit de deux ammoniums quaternaires. Les principales caractéristiques de ces biocides sont regroupées dans le Tableau II. 6.

Tableau II. 6 : Données chimiques des molécules biocides

Produit	Biocide A	Biocide B
Concentration d'actif dans la solution commerciale	50% dans 80% eau, 20% isopropanol	50% dans l'eau
Formule		
Nom	Chlorure de didécyltriméthylammonium	Chlorure de benzalkonium
Masse molaire en g/mol	361	357
pH à 20°C à 10g/L	6-8	5-7
Point de fusion	Donnée non disponible	Environ -5°C
Point d'ébullition	80°C	Environ 100°C
Densité à 20°C	0,890	0,98
Viscosité dynamique à 20°C	25mPa.s	100-300mPa.s
CMI (<i>Staphylococcus aureus</i>) en mg/L	0,7	2,9
CMI (<i>Echerichia coli</i>) en mg/L	5,8	23,4

2.2 Protocole d'activation

L'activation des nontissés est réalisée par imprégnation. Elle est réalisée sur des nontissés vierges ou fonctionnalisés par les cyclodextrines. Les nontissés coupés au format désiré selon le test de caractérisation à réaliser par la suite, (format A4 ou pastilles de 10 mm de diamètre) sont imprégnés pendant des durées de 10 secondes à 2 minutes dans des solutions de biocide de concentrations variables. Afin de s'approcher des procédés utilisés industriellement pour une fonctionnalisation en ligne, il a été choisi d'utiliser une quantité de solution présentant un large excès par rapport à la quantité maximale de principe actif

adsorbé par le nontissé. Les échantillons sont ensuite foulardés à une pression de 1 bar et une vitesse des rouleaux de 1 m/min puis séchés 4 heures à 50°C en étuve ventilée.

Les échantillons sont ensuite rincés dans plusieurs bains successifs d'eau distillée (rapport de bain 1/1000). La durée de chacun de ces rinçages est fixée à 1 minute à 37°C avec agitation. Le nombre de rinçages est défini en fonction du biocide utilisé. Ces échantillons sont ensuite séchés à 50°C pendant 4 heures en étuve ventilée.

La nomenclature suivante : A(concentration/durée) ou B(concentration/durée) sera utilisée pour préciser les conditions d'activation respectivement par les biocides A et B.

2.3 Dosage des biocides

Le biocide piégé par le polymère de cyclodextrines peut être libéré en hydrolysant le polymère avec de la soude 0,05 N (N. Blanchemain, F. C. Laurent, et al. 2008). Les molécules incluses dans les cyclodextrines libérées peuvent alors être dosées dans la solution (Figure II. 10).

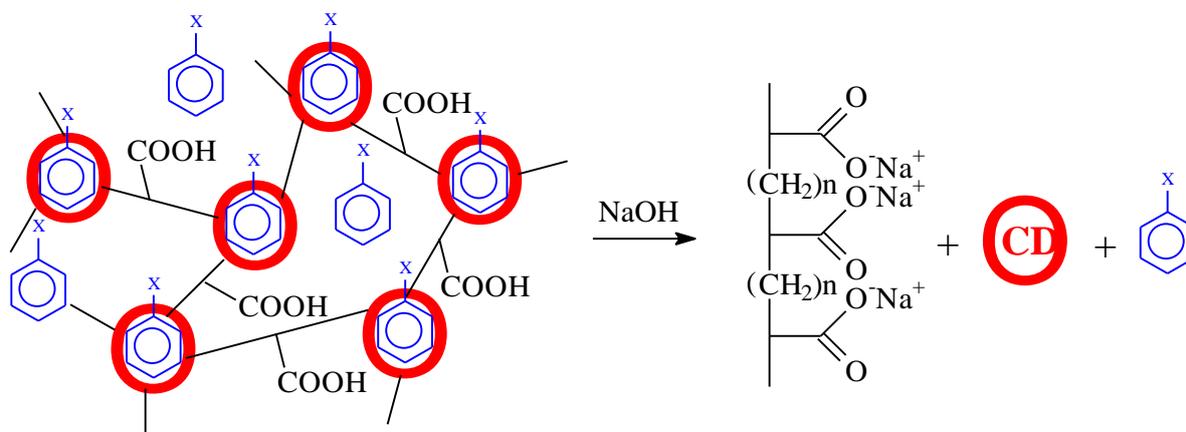


Figure II. 10 : Hydrolyse du polymère et libération des molécules incluses

Les biocides A et B peuvent être dosés respectivement par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et en chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).

Des pastilles de 10 mm de diamètre sont placées dans des pots droits à prélèvements (Fisher) de 30 mL et immergées dans une solution de soude 0,05N sous agitation à 37°C. Le nombre de pastilles (entre 1 et 5) et la quantité de soude (entre 4 et 10 ml) utilisés sont adaptés afin d'obtenir des valeurs exploitables. En effet la sensibilité des appareils ne

permet pas de détecter du biocide en deçà de 0,5 mg/L pour le biocide A et 1 mg/L pour le biocide B. Après 6 heures d'immersion et d'agitation, la solution de soude, contenant le biocide ainsi que le polymère hydrolysé est analysée en CPG ou HPLC. Un blanc est systématiquement réalisé en utilisant des pastilles fonctionnalisées par le polymère de cyclodextrines mais non imprégnées de biocide afin de s'affranchir de l'éventuel effet des résidus de polymère de cyclodextrine sur la détection.

Il est ensuite possible de revenir à la quantité de biocide par surface ou par masse de nontissé en utilisant les formules :

$$n_s = X \times V / (n \times s) \text{ et } n_v = X \times V / (n \times m)$$

n_s : masse de biocide par cm^2 de nontissé (en mg/cm^2)

n_v : masse de biocide par masse de nontissé

X : valeur en mg/L

V : volume de solution en L

n : nombre de pastilles

s : aire d'une pastille ($0,785 \text{ cm}^2$)

m : masse d'une pastille (1,57 mg) pour un Meltblown $20 \text{ g}/\text{m}^2$

3 Etude de la complexation par RMN

3.1 Séquences RMN 1D et 2D-ROESY

La résonance magnétique nucléaire (RMN) a été utilisée afin d'étudier la complexation des molécules biocides dans les cyclodextrines utilisées.

Les spectres RMN liquide du proton (^1H) ainsi que les séquences ROESY (Rotating frame Overhauser Effect Spectroscopy) de mélanges des 2 composés du complexe (cyclodextrine-biocide) ont été réalisés sur un appareil High-Resolution 400 MHz Bruker AdvanceTM 400 de l'USTL. Le solvant utilisé est l'eau deutérée (D_2O).

La séquence ROESY permet d'identifier des protons qui sont proches dans l'espace. Elle permet donc de détecter les interactions dipolaires entre les protons de la cyclodextrine et ceux de la molécule incluse. Ces interactions dipolaires mutuelles font alors apparaître des

taches de corrélation sur le spectre ROESY en 2D. Nous allons donc observer les déplacements des protons H₃ et H₅ de la cyclodextrine qui montreraient l'inclusion ainsi que ceux de la molécule invitée.

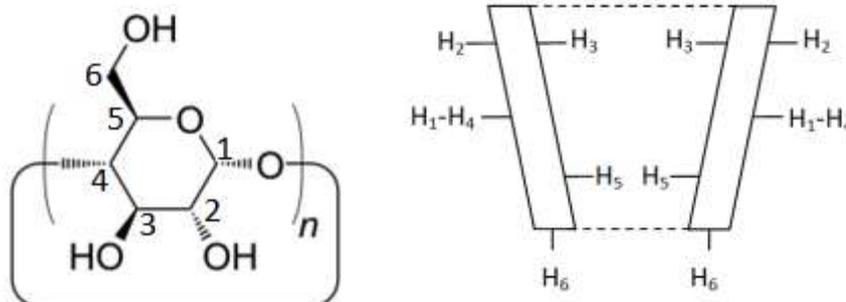


Figure II. 11 : Positionnement des protons internes et externes de la cyclodextrine

3.2 Détermination de la stœchiométrie du complexe

La stœchiométrie des complexes est étudiée selon la méthode des variations continues ou méthode de Job (Bakkour 2005, Job 1928).

Cette méthode nécessite l'étude des déplacements des pics des protons internes de la cyclodextrine.

Des solutions contenant diverses concentrations de biocide et de cyclodextrines ont été préparées. Le rapport molaire des concentrations varie dans une gamme :

$$0 \ll \frac{[\text{Biocide A}]}{[\text{Biocide A}] + [\beta\text{CD}]} \ll 1$$

La concentration totale, [biocide] + [βCD], est constante.

Le paramètre expérimental mesuré est la variation du déplacement chimique. Les valeurs expérimentales sont représentées graphiquement par la concentration de βCD ([βCD]) présente multipliée par la variation de déplacement chimique des protons internes de la βCD ($\Delta\delta_{obs}$) mesuré en fonction du rapport de molécules de βCD présentes. La courbe « en cloche » résultante donne le rapport stœchiométrique en son maximum (par exemple si le maximum de la courbe est obtenu pour un rapport molaire de 0,5 le complexe est de type 1:1).

L'étude a été effectuée en préparant une solution de β CD à 5 mM et une solution de biocide à 5 mM. Les solutions sont ensuite mélangées dans différentes proportions permettant d'obtenir une gamme de concentrations croissantes de biocides et décroissantes de β CD (rapport variant de 10/0 à 0/10).

3.3 Mesure de la constante de complexation

La constante d'association reflète la force d'interaction entre les deux espèces moléculaires mises en jeu. Nous déterminons cette constante par la méthode de Scott (Bakkour 2005, R. Scott 1956). Cette méthode est une approche γ -réciproque appliquée aux déplacements chimiques ayant pour source l'équation de Benesi-Hildebrand. Elle est valable dans le cas d'un complexe 1:1 à condition que l'un des 2 composés soit en excès par rapport à l'autre.

Pour mesurer cette constante d'association, une série de mélanges biocide- β CD est préparée en gardant la concentration de biocide constante (0,5 mM) tout en faisant varier la concentration de β CD (4 à 16 mM) puis les variations du déplacement chimique des protons de la chaîne aliphatique du biocide sont mesurées.

On utilise ensuite le traitement de Scott dérivé de l'équation de Benesi-Hildebrand :

$$\frac{[\beta\text{CD}]_0}{\Delta\delta_{obs}} = \frac{[\beta\text{CD}]_0}{\Delta\delta_{max}} + \frac{1}{K_a \cdot \Delta\delta_{max}}$$

Avec $\Delta\delta_{obs}$: Variation de déplacement chimique des protons de la chaîne aliphatique du biocide dans le mélange.

$\Delta\delta_{max}$: Variation de déplacement chimique des protons de la chaîne aliphatique du biocide dans le complexe pur.

En rapportant $\frac{[\beta\text{CD}]_0}{\Delta\delta_{obs}}$ en fonction de $[\beta\text{CD}]_0$, on obtient une droite. La pente de cette droite correspond à l'inverse de la variation de déplacement chimique $(\Delta\delta_{max})^{-1}$ et l'ordonnée à l'origine est égale à $\frac{1}{K_a \cdot \Delta\delta_{max}}$. On peut donc en déduire la constante d'association du complexe.

4 Evaluation biologique

4.1 La culture des cellules

Les cellules utilisées sont des cellules épithéliales embryonnaires humaines (L132/ATCC CCL5). Elles sont cultivées dans le Milieu Essentiel Minimum (MEM) de Eagle (Gibco BRL) additionné de 50 µg/mL de gentamicine (Panpharma), de 250 µg/mL de fungizone (Gibco BRL) et de 10% de sérum de veau fœtal (SVF, Eurobio), dans un incubateur Binder(37°C, 100%HR, 5% CO₂).

Les essais de viabilité et vitalité cellulaire ont été réalisés au sein de l'Unité INSERM U1008.

4.2 Viabilité cellulaire

Le test de viabilité consiste à établir l'effet relatif de clonage (ERC) et par conséquent la concentration létale 50% (LC₅₀) (Blanchemain, Neut, et al. 2011) en utilisant la méthode de formation de colonies avec des cellules épithéliales humaines en culture : lignée L132 (ATCC-CCL5). Ce test mesure quantitativement un seul critère de toxicité qui est la mort cellulaire ou survie cellulaire et est par conséquent spécifique, fiable et facilement reproductible. Il permet d'établir un rang de cytotoxicité pour toute substance chimique par la comparaison de leur LC50.

Les cellules sont exposées en continu dans 5 mL de milieu à des concentrations croissantes (0, 25, 50, 100, 200, et 400 µg/mL) de poudres à tester sans changement de milieu de culture pendant la durée de l'expérience. Elles sont ensuite incubées à 37°C en atmosphère humide contenant 5% (v/v) de CO₂ pendant 9 jours.

Le nombre de cellules inoculées est déterminé pour obtenir environ 100 colonies par boîte de culture. Les cellules sont préalablementensemencées dans des boites de culture 48 heures avant le test afin que les cellules se trouvent dans une phase exponentielle de prolifération pour la manipulation. Au moins six expériences séparées seront conduites pour chaque concentration. Une poudre de Nickel (Ni) pur est utilisée comme témoin positif. Les résultats sont exprimés en pourcentage de survie dans les cultures exposées par rapport aux cultures témoin.

En fin d'exposition, les boîtes sont colorées avec le Violet Cristal (Figure II. 12). Après séchage, les clones sont comptés.

L'effet relatif de clonage (ERC) est calculé selon les formules suivantes et exprimé en % par rapport à la culture contrôle (concentration = 0 µg/mL).

Culture contrôle C : (nombre de colonies x 100) / nombre de cellules = XC %

Culture exposée E : (nombre de colonies x 100) / nombre de cellules = XE %

ERC (%) = (XE x 100) / XC

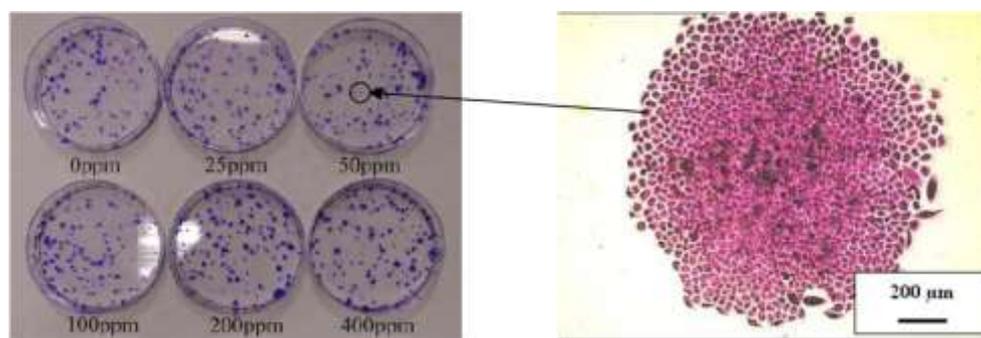


Figure II. 12 : Boîtes de clones après 9 jours d'incubation avec le polymère de HPβCD et coloration et vue microscopique d'un clone

4.3 Vitalité cellulaire

Les cellules L132 sont utilisées pour cette étude. Des pastilles de 11 mm de diamètre sont découpées à l'emporte-pièce dans les échantillons à tester. Elles sont ensuite stérilisées par rayon UV 15 minutes sur chacune des faces.

Ce test de fonction cellulaire consiste à quantifier la vitalité cellulaire par dosage colorimétrique (Blanchemain, Neut, et al. 2011). Le réactif Bleu Alamar (Interchim) incorpore un indicateur de croissance colorimétrique et fluorescent basé sur la détection de l'activité métabolique cellulaire. Le système comprend un indicateur de l'oxydation/réduction qui devient fluorescent et change de couleur en réponse à la réduction chimique du milieu de culture. Cette transformation n'est possible que par des cellules vivantes. L'intensité de la coloration est proportionnelle à l'activité cellulaire. L'indicateur du taux d'oxydo-réduction relatif au métabolisme cellulaire indique des changements clairs et stables. De plus, ce test a

la particularité de ne pas être destructif puisqu'une toxicité minimale sur la vie cellulaire a été démontrée, ce qui permet entre autre de poursuivre la culture après l'expérience.

Les cellules sont cultivées dans des plaques à 24 puits sur des pastilles d'un diamètre de 15 mm. La période de culture est de 3 et 6 jours sans changement de milieu. Le réactif est ajouté directement sur les cellules après culture. La fluorescence des solutions à 560 nm est alors mesurée avec un fluoromètre Twinkle LB970™ (Berthold).

Le taux de vitalité relatif est exprimé en pourcentage \pm écart type de la culture témoin. Six expériences séparées seront effectuées sur trois échantillons pour chaque période d'exposition. Comme témoin positif, nous utilisons des éprouvettes en Ni pur dont nous connaissons la cytotoxicité.

5 Evaluation microbiologique

5.1 Evaluation bactériologique

Les essais d'évaluation bactériologique ont été réalisés au sein du laboratoire de bactériologie de l'Université Lille2.

5.1.1 *Entretien des souches et préparation de l'inoculum*

La bactérie utilisée pour l'évaluation microbiologique des nontissés est le *Staphylococcus aureus* (CIP 224).

La souche bactérienne est repiquée sur une gélose Mueller Hinton Agar (MHA) dans un tube présentant une gélose inclinée en formant des stries du fond du tube vers le haut à l'aide d'une pipette Pasteur fermée préalablement plongée dans la suspension bactérienne à repiquer. Le tube est incubé 24h à 37°C. On ajoute ensuite 10 mL de Ringer Cystéiné (RC) puis à l'aide d'une pipette Pasteur fermée, on décroche la totalité des colonies que l'on remet en suspension. Une dilution par 10 de cette suspension est réalisée afin d'obtenir l'inoculum bactérien. Afin de déterminer la charge bactérienne de l'inoculum préparé, on procède à des dilutions successives de 10^{-1} à 10^{-7} dans le RC puis 0,1 mL de chacune des dilutions est étalés sur une gélose MHA et mis à incuber 24h à 37°C. Une lecture de ce dénombrement est ensuite réalisé le jour suivant et la charge bactérienne déterminée.

5.1.2 *Adhésion bactérienne (méthode par immersion)*

6 pastilles de 6 mm de diamètre sont découpées à l'emporte-pièce dans chaque échantillon à analyser puis sont stérilisées par UV (15 minutes). Les échantillons sont ensuite placés dans une plaque 24 puits où l'on dépose 2mL de l'inoculum bactérien préparé. La plaque est incubée 5 minutes à 37°C puis les échantillons sont récupérés et placés dans 5mL d'une solution de PBS à pH 7,4 pour un rinçage pendant 5 minutes. Les échantillons sont ensuite placés dans des tubes contenant 10 mL de PBS puis passés 1 minute aux ultrasons (45 kHz) puis vortexés 30 secondes. Ces différentes opérations permettent de retirer les bactéries non adhérentes (rinçage) puis de remettre en suspension les bactéries qui ont adhéré à l'échantillon (ultrasons). Cette suspension est alors diluée jusqu'à la décimale -4 puis 0,1 mL de chacun des solutions est ensemencée sur des géloses MHA qui seront incubées 24h à 37°C.

Afin de déterminer le nombre de bactéries ayant adhéré à l'échantillon, on détermine le nombre d'unités formant colonies (UFC) par millilitre de solution mère, représentative de la population bactérienne sur l'échantillon. Les colonies sont comptées sur chacune des boîtes. On calcule le nombre d'unités formant colonies par millilitre de suspension mère à partir de la boîte où l'on trouve entre 15 et 150 colonies, à partir de la formule suivante :

$$N = n \times 10 \times 10^d$$

avec :

- N le nombre d'unités formant colonies par mL de solution mère (UFC/mL)
- n le nombre de colonies comptées sur la boîte la plus interprétable
- d la dilution à laquelle les colonies sont comptées, en valeur absolue
- x 10 : on multiplie une première fois par 10 car lors de l'ensemencement, on dépose 0,1 mL de suspension bactérienne que l'on doit ramener au mL pour exprimer le résultat en UFC/mL.

5.1.3 *Activité antimicrobienne (méthode par dépôt)*

Les tests menés selon la méthode japonaise JIS Z 2801 : 2000 permettent d'évaluer les propriétés antimicrobiennes d'un support textile, polymérique, métallique ou céramique. La bactérie utilisée est le *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538).

Des échantillons de 50*50 mm sont découpés et stérilisés par UV (15 minutes). Ces échantillons sont ensuite placés dans une boîte de pétri. On dépose sur chaque échantillon 0,4 mL d'un inoculum de suspension bactérienne dénombrée ($2,5$ à $10 \cdot 10^5$ UFC/mL). Les échantillons sont ensuite incubés dans une étuve à 35°C et une humidité relative supérieure à 90% pendant des durées variables (entre 5 minutes et 2 heures).

Les échantillons sont ensuite plongés et agités dans un bouillon de culture afin de récupérer les bactéries survivantes. Après incubation 48h à 35°C les bactéries survivantes récupérées sont dénombrées. Afin de déterminer le nombre de bactéries, on détermine le nombre d'unités formant colonies (UFC) par millilitre de solution mère, représentative de la population bactérienne sur l'échantillon. Les colonies sont comptées sur chacune des boîtes. Une lecture de ce dénombrement est ensuite réalisée.

5.1.4 *Test de Kirby-Bauer (diffusion sur gélose)*

Les échantillons sont testés sous forme de pastilles de 10 mm de diamètre découpées à l'emporte-pièce. Trois pastilles sont testées pour chaque échantillon.

Ces essais sont basés sur la technique de Kirby-Bauer (El Ghoul, Campagne, et al. 2008, Scott and Higham 2003). Afin d'obtenir un tapis bactérien (*Staphylococcus aureus* ou *Escherichia coli*) sur les géloses servant au test de diffusion, une suspension bactérienne d'environ 10^4 UFC/mL est préparée à partir d'une culture bactérienne sur gélose MHA en pente, où l'on estime la population bactérienne à 10^9 UFC/mL. Après mise en suspension des colonies de la pente dans 10 mL de RC, on dilue une goutte de la suspension obtenue dans 10 mL de RC. Après ensemencement de la gélose par les bactéries, les pastilles sont déposées sur la gélose (3 pastilles par gélose). Après 24 heures d'incubation à 37°C , un halo d'inhibition peut être observable. Il correspond à la zone où le biocide a migré et inhibé la croissance des bactéries. Le rayon du halo d'inhibition est présenté dans les résultats après soustraction du rayon de la pastille (Figure II. 13)

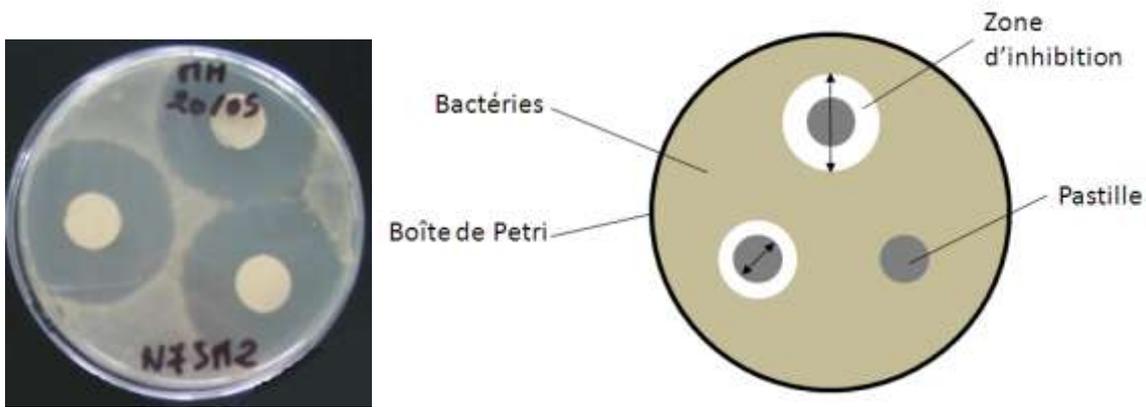


Figure II. 13 : Test de Kirby-Bauer

5.2 Evaluation virologique

L'activité virucide des échantillons a été évaluée par le laboratoire de virologie (EA 3610) de l'Université Lille 2/ Faculté de Médecine/ CHRU Lille. La souche virale utilisée est le virus de l'Herpes Simplex de Type 1 (utilisé comme modèle de virus enveloppé). Des échantillons de 4 cm² sont découpés dans les nontissés à tester. 100 µL de suspension virale à 10^{7,5}TCID₅₀.mL⁻¹ (milieu MEM (Gibco ®) avec 2% SVF (Sérum de Veaux foetal) + 1% de Peni/Strepto (Antibiotiques) + 1% acide aminés non-essentiels + 1% L-glu (L-glutamine)) sont déposés sur l'échantillon. Pour chaque nontissé à tester, la moitié des échantillons sont alors incubés 30 minutes à 37°C. L'autre moitié est traitée immédiatement : le nontissé est alors placé dans 1 mL de milieu de culture afin de récupérer les virus présents sur le textile puis vortexé pendant une minute afin de détacher tous les virus. Le milieu de récupération est alors titré à l'aide de la méthode de Spearman-Karber (Hamilton, Russo and Thurston 1977). Le résultat présente la réduction du titre viral en log entre les virus titrés sur l'échantillon à tester et un nontissé témoin, sans incubation et après 30 minutes d'incubation.

6 Filtration d'aérosols liquides et bactériens

6.1 Selon la norme ISO/DIS 22611 : 2003 (aérosol bactérien)

Les conditions opératoires de l'évaluation de la résistance à la pénétration par un aérosol contaminé biologiquement sont définies par la norme ISO/DIS 22611 : 2003 (Norme ISO/DIS 22611:2003 2003). Ces essais ont été réalisés par l'IFTH.

4 éprouvettes de 25 mm de diamètre sont réalisées. Ces éprouvettes sont conditionnées 48h à température ambiante. Un échantillon est placé dans une buse devant une membrane collectrice. Une seconde buse ne contenant qu'une membrane collectrice est placée dans un deuxième emplacement de sortie d'une enceinte dans laquelle est introduit l'aérosol bactérien de *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (Figure II. 14).

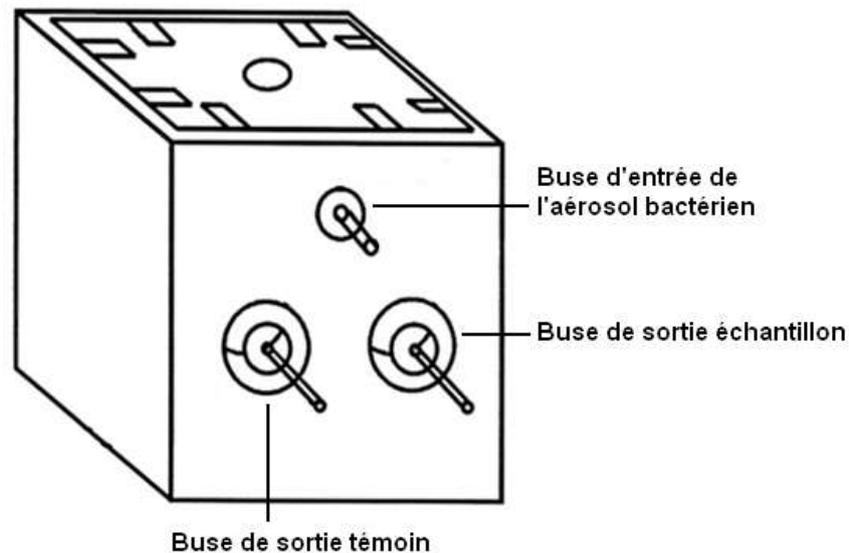


Figure II. 14 : Représentation schématique de l'enceinte contenant l'aérosol bactérien pour le testé normé ISO 22611

Les bactéries récupérées sur la membrane témoin et la membrane de l'échantillon sont comptabilisées en UFC (unités formant colonies) présentes sur l'échantillon (NME) comparées à la membrane témoin (NM).

Le taux de pénétration est donné par la relation :

$$\text{Taux de pénétration} = \log (NM/NME)$$

6.2 Selon la norme EN 149

Les propriétés de filtration des textiles sont évaluées par un partenaire industriel selon la norme EN 149 au moyen d'un banc de filtration des aérosols liquides Lorentz utilisé pour la caractérisation des masques respiratoires. Les échantillons testés sont des disques de 78 cm² (10 cm de diamètre).

La pénétration initiale maximum d'un aérosol d'essai liquide monodispersé d'huile de paraffine de diamètre moyen 0,6 µm est mesurée pendant un test à 3 minutes. Le débit de l'air est fixé à 95 L/min. Le résultat est exprimé en pourcentage (massique) de particules ayant traversé le filtre.

La pénétration des aérosols (en pourcentage) est liée à la filtration par la relation :

$$\textit{Pénétration (\%)} = 100 - \textit{Filtration (\%)}$$

La résistance respiratoire est donnée à partir de la perte de charge lorsque l'aérosol traverse le filtre. La différence de pression entre l'amont et l'aval du filtre est exprimée en mbar. 3 débits différents sont utilisés pour ce test : 30 L/min et 95 L/min en inspiration et 160 L/min en expiration.

7 Tests mécaniques

Un conditionnement en température a été appliqué sur les échantillons à tester pour vérifier que les conditions normales de stockage ne modifient pas les propriétés mécaniques des échantillons. Ce conditionnement défini par la norme EN 149 est composé des étapes suivantes :

- 24h en atmosphère sèche à (70+/- 3)°C
- Laisser revenir à température ambiante pendant au moins 4h
- 24h à une température de (-30+/- 3)°C
- Laisser revenir à température ambiante pendant au moins 4h

Ce conditionnement ainsi que les caractérisations mécaniques ont été réalisés à l'IFTH.

7.1.1 Essais de souplesse

L'essai de souplesse est réalisé à partir de la norme NF EN 1735. Il consiste à mesurer la hauteur maximale de boucle formée par l'éprouvette (Figure II. 15).

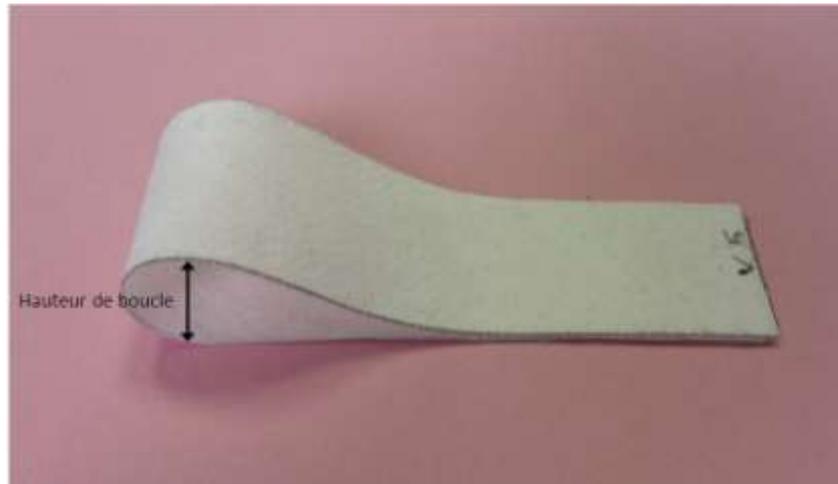


Figure II. 15 : Mesure de la hauteur de boucle

Les éprouvettes de 25 mm sur 250 mm sont découpées dans des échantillons préalablement fonctionnalisés et conditionnés (24h à 20°C et 65%HR). La hauteur de boucle est mesurée avec un pied à coulisse.

5 éprouvettes sont testées pour chaque échantillon (N=5).

7.1.1 *Essais de traction*

Les essais de traction sont réalisés selon la norme NF EN ISO 13934 (Norme NF EN ISO 13934-1 1999). Le but de ces essais est la détermination de la force maximale et de l'allongement à la rupture sur des bandes de nontissés. L'appareil utilisé est une machine de traction MTS System Insight.

Des bandes de 50 mm sur 300 mm sont découpées dans des échantillons de nontissés préalablement fonctionnalisés et conditionnés (24h à 20°C et 65%HR). La longueur initiale entre mors est fixée à 200 mm, la vitesse de l'allongement à 100mm par minute.

5 éprouvettes sont testées pour chaque échantillon (N=5).

Partie III : Résultats

1 Fonctionnalisation du nontissé polypropylène par le polymère de cyclodextrines

Des travaux antérieurs du laboratoire (UMET) ont montré qu'il est possible d'enrober des fibres textiles par un polymère de cyclodextrine, au moyen d'acides polycarboxyliques (voir partie I. 5.2.2). L'utilisation du nontissé polypropylène comme support textile pour notre étude nécessite d'optimiser le procédé afin de diminuer la température et la durée du traitement thermique, pour ne pas endommager la structure textile. La température de traitement thermique précédemment appliquée était de 150°C au minimum sur fibre polyester (Blanchemain, Marcon-Bachary, et al. 2007) alors que la fusion du polypropylène peut commencer dès 145°C.

1.1 Etude des paramètres de thermofixation de la cyclodextrine

L'influence de la température et de la durée de réaction sur la fonctionnalisation a été étudiée. Le taux de fonctionnalisation a été évalué par la mesure du gain de masse subi par le textile au cours du traitement (partie II. 1.5.1). La Figure III. 1 présente le taux de fonctionnalisation en fonction de la durée de traitement thermique avec l'HP β CD, le (NH₄)H₂PO₂ et les deux polyacides (10/3/10/0). Les températures de traitement thermique ont été fixées entre 110°C et 145°C, pour des durées comprises entre 0 et 60 minutes.

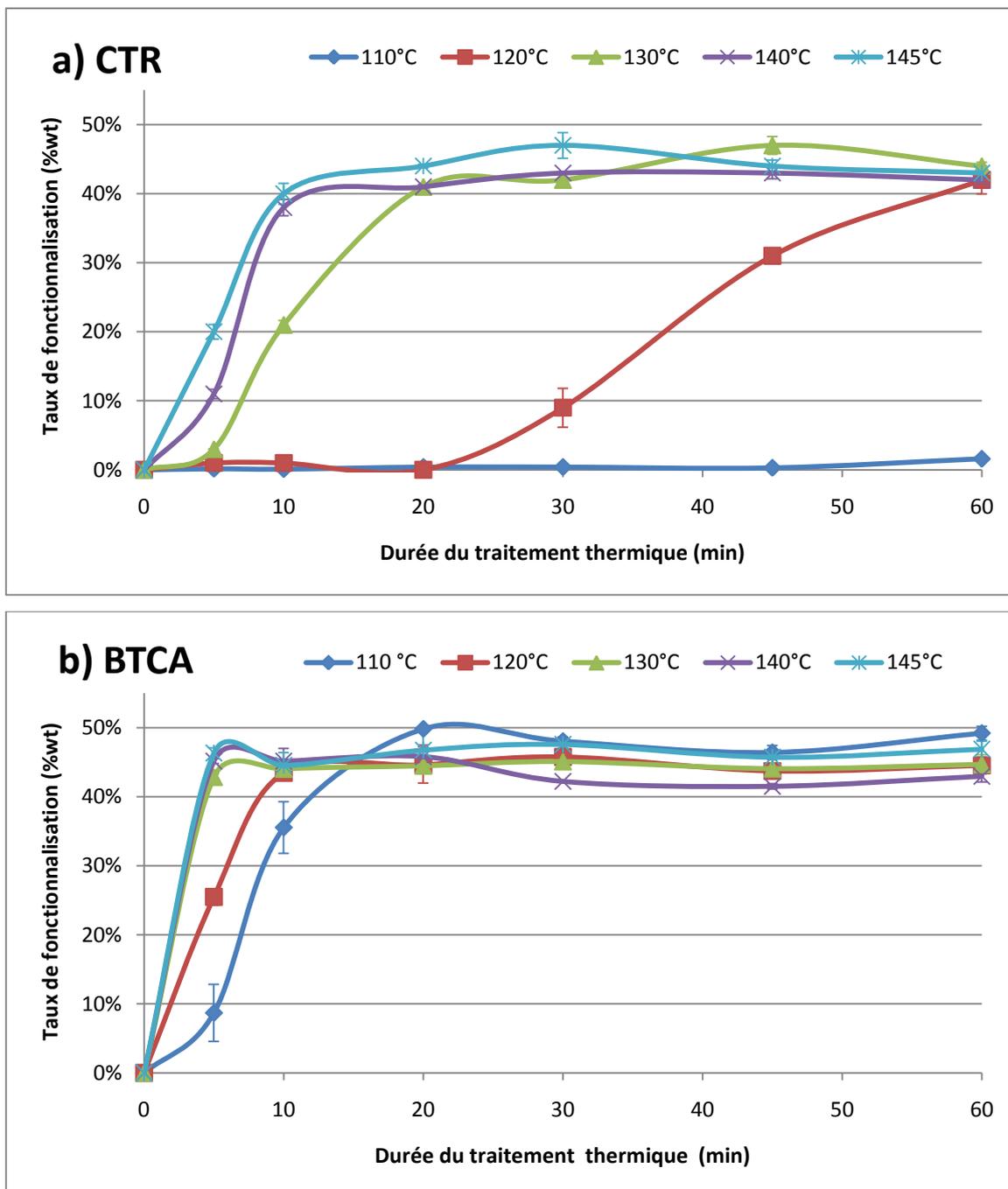


Figure III. 1 : Taux de fonctionnalisation du M30 en fonction de la durée de traitement thermique à différentes températures pour la formulation a) CTR/(NH₄)H₂PO₂/HPβCD/TA à 10/3/10/0 et b) BTCA/(NH₄)H₂PO₂/HPβCD/TA à 10/3/10/0

On observe que le taux de fonctionnalisation augmente avec la durée de traitement thermique pour une température donnée. De même, pour une même durée de traitement thermique, le taux de fonctionnalisation augmente avec la température. En utilisant l'acide citrique comme réticulant (Figure III. 1. a), aucun gain de masse n'est observé à 110°C car cette température n'est pas suffisante pour que la réaction se produise. Avec le BTCA (Figure

III. 1. b), dès 5 minutes de réaction, pour chacune des températures entre 110°C et 145°C, un gain de masse est obtenu.

On peut également observer que le taux de fonctionnalisation augmente avec la durée du traitement thermique, jusqu'à un maximum de 45%wt pour les deux polyacides étudiés. Ce palier correspond au maximum de croissance du polymère.

On peut donc conclure que le taux de fonctionnalisation augmente avec la température et la durée de traitement thermique. On observe cependant qu'avec le CTR, il semble exister une température seuil (120°C) pour observer un gain de masse.

1.2 Caractérisation

Afin de s'assurer que le gain de masse observé correspond bien à la formation de polymère de cyclodextrine enrobant les fibres, des nontissés M20-CD=15%wt (polyBTCA-HP β CD) ont été caractérisés par spectroscopie IRTF et ATG.

1.2.1 Spectroscopie IRTF

La spectroscopie IRTF permet de révéler la présence du polymère de cyclodextrines sur nos supports nontissés.

Le Tableau III. 1 présente l'attribution de bandes caractéristiques du polyBTCA-HP β CD.

Tableau III. 1 : Attribution des principales bandes IR du polyBTCA-HP β CD

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3600-3100	Élongation O-H (alcool et acides carboxyliques)
3000-2550	Élongation C-H (CH et CH ₂)
1730-1720	Élongation C=O des acides carboxyliques et des esters
1630	H ₂ O adsorbée
1500-1415	Déformation C-H
1160-900	Élongation de C-OH et C-OR, Déformation O-H

La présence du polymère sur les nontissés fonctionnalisés sera donc mise en évidence par la l'apparition de :

- la bande C=O à 1720 cm^{-1}
- la bande O-H à $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$
- la bande à $1160\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ caractéristique des cyclodextrines.

La Figure III. 2 présente les spectres IR d'un échantillon Meltblown polypropylène vierge, d'un échantillon fonctionnalisé et du polyBTCA-HP β CD.

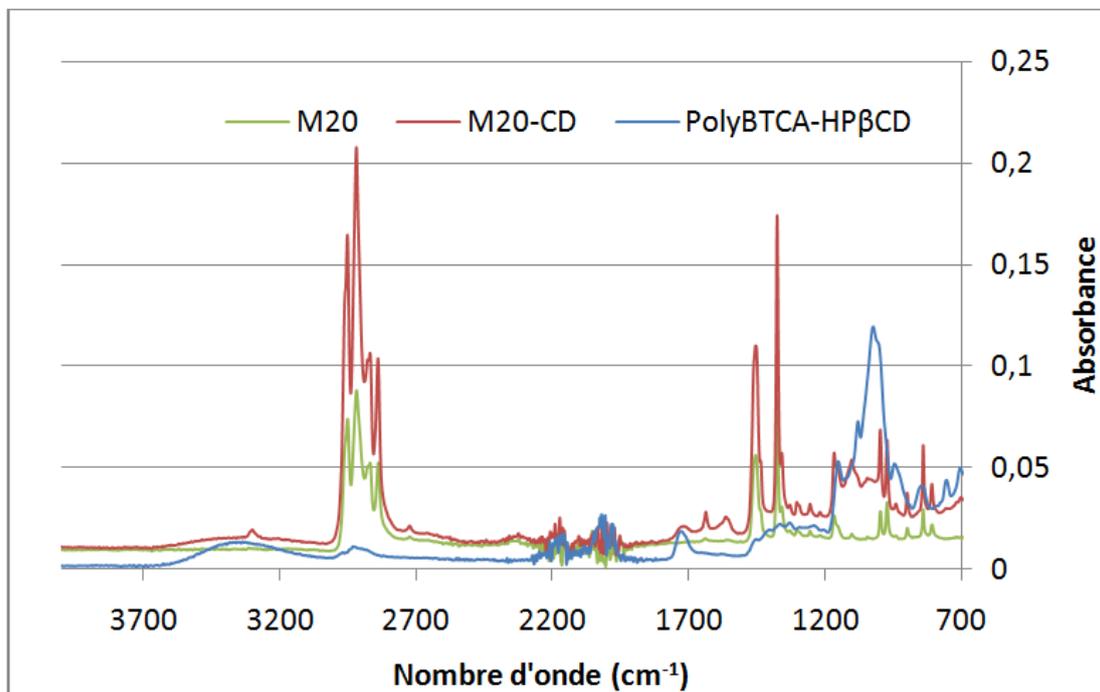


Figure III. 2 : Spectre IR de M20, M20-CD=45%wt et polyBTCA-HP β CD

On observe sur le spectre du M20-CD la présence d'une bande à $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, d'une bande à 1720 cm^{-1} et d'une bande à $1160\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ qui confirment donc la présence du polymère de cyclodextrines sur le nontissé fonctionnalisé.

1.2.2 Analyse thermogravimétrique

Des ATG d'un M20, d'un M20-CD=15%wt et de polyBTCA-HP β CD ont été réalisées (Figure III. 3).

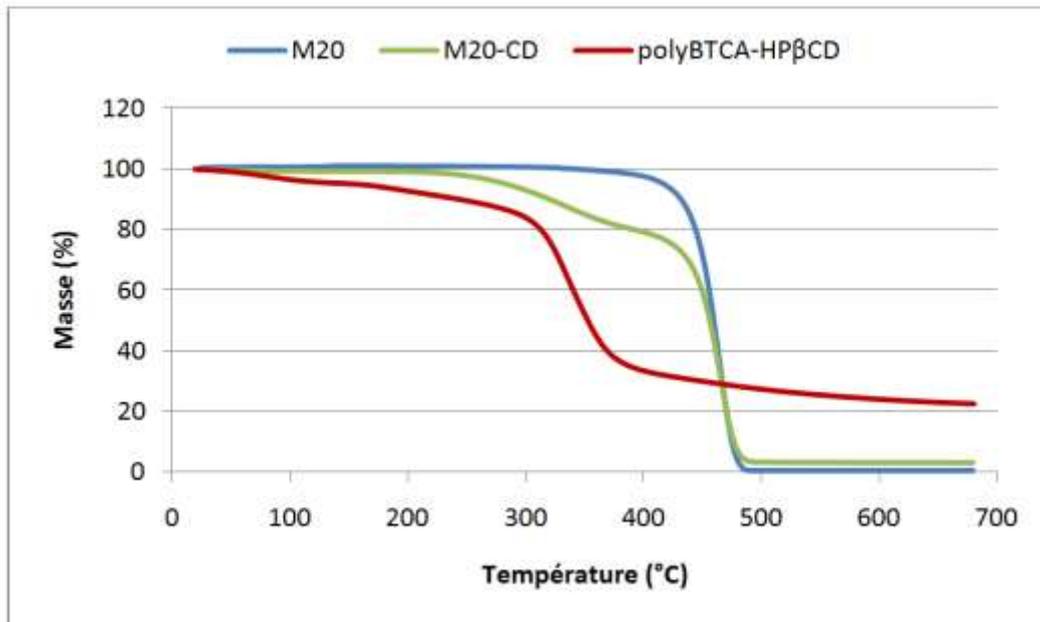


Figure III. 3 : ATG de nontissés M20, M20-CD=15%wt et de polyBTCA-HPβCD

On remarque que la dégradation du M20 vierge commence à 380°C. La dégradation du polyBTCA-HPβCD commence à 150°C et s'accélère à partir de 300°C. Le profil de dégradation du polyBTCA-HPβCD est intermédiaire avec une dégradation qui commence à 250°C. Ces résultats mettent en évidence la fonctionnalisation du M20 par les cyclodextrines.

1.2.3 Conclusion

Nous avons montré que le gain de masse mesuré sur les échantillons fonctionnalisés correspond à la formation de polymère de cyclodextrine qui enrobe les fibres du nontissé.

1.3 Influence du catalyseur et du polyacide

La fonctionnalisation à des températures supérieures à 145°C endommage la structure textile Meltblown du polypropylène (Figure III. 4). En effet, le polypropylène commence à fondre au-delà de cette température et le nontissé peut alors subir un colmatage des pores, une rigidification voire un rétrécissement.



Figure III. 4 : Rétrécissement d'un échantillon polypropylène après traitement thermique à 150°C

Afin de conserver la structure Meltblown qui a un rôle important dans la filtration, il est nécessaire de diminuer la température et la durée du traitement thermique. 8 catalyseurs et 2 polyacides ont été utilisés. Ces catalyseurs sont des sels de sodium, d'ammonium ou de potassium (Tableau III. 2).

Tableau III. 2 : Polyacides et catalyseurs étudiés

Polyacides	Catalyseurs
Acide citrique (CTR)	Hypophosphite de sodium NaH_2PO_2
	Phosphate de sodium monobasique NaH_2PO_4
	Phosphate de sodium dibasique Na_2HPO_4
	Hypophosphite d'ammonium $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$
Acide 1-2-3-4, butanetetra-carboxylique (BTCA)	Phosphate d'ammonium monobasique $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$
	Phosphate d'ammonium dibasique $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
	Phosphate de potassium monobasique KH_2PO_4
	Phosphate de potassium dibasique K_2HPO_4

La Figure III. 5 présente le taux de fonctionnalisation obtenu pour chacun de ces catalyseurs avec les deux polyacides de l'étude (CTR et BTCA) et l'HP β CD (10/3/10/0). La température est fixée à 130°C. La concentration des catalyseurs est fixée à 30 g/L.

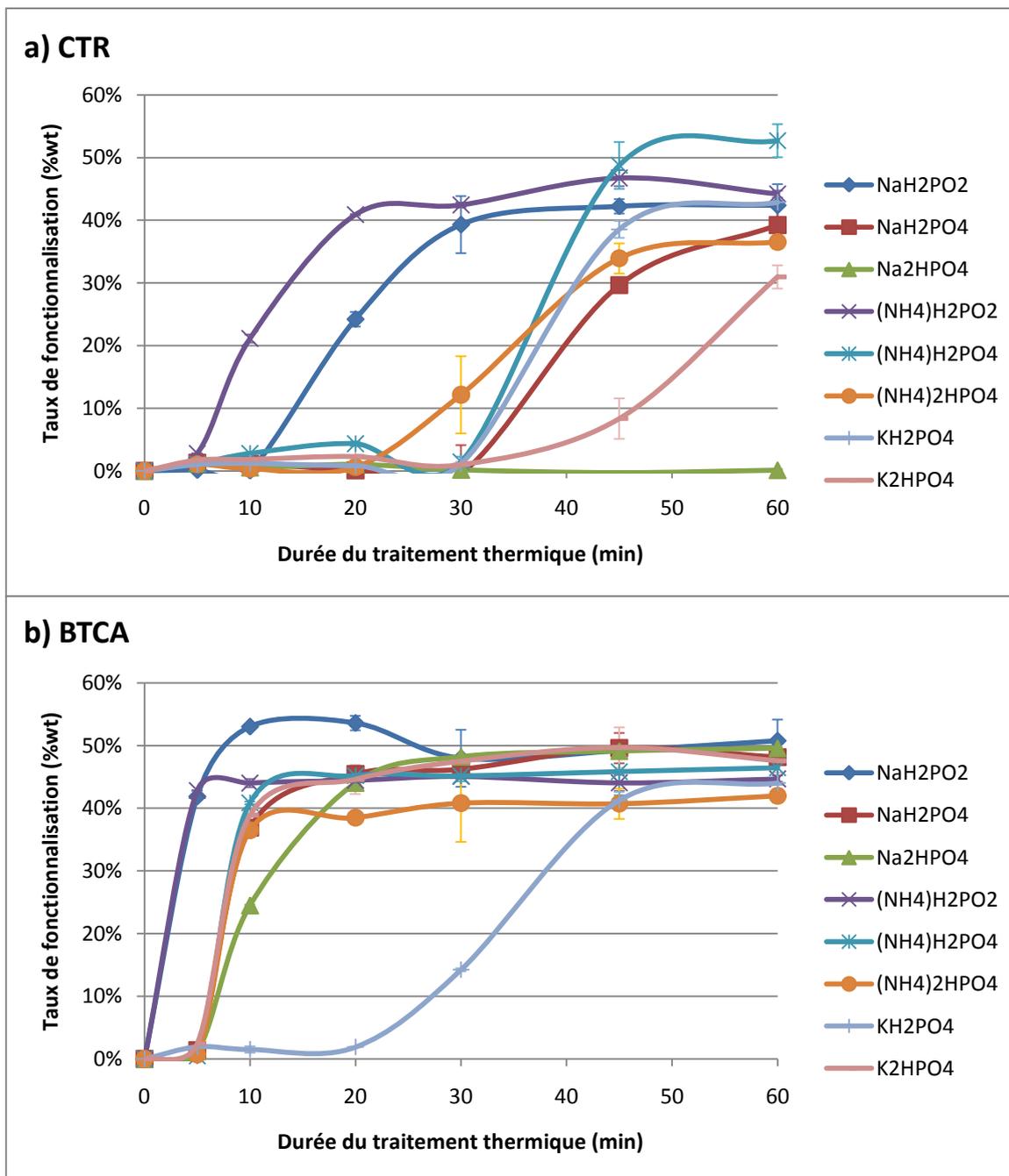


Figure III. 5 : Gain de masse sur M20 à 130°C en fonction de la durée de traitement thermique avec 8 catalyseurs a) CTR/catalyseur/HPβCD/TA : 10/3/10/0 et b) BTCA/catalyseur/HPβCD/TA : 10/3/10/0

On observe à 130°C que le catalyseur utilisé a une influence sur la rapidité de la réaction.

En effet, avec le CTR (Figure III. 5 .a), le maximum de gain de masse est obtenu après 20 minutes de traitement thermique avec le (NH₄)₂H₂PO₂ alors qu'avec le Na₂HPO₄, après 60 minutes de traitement thermique aucun gain de masse n'est observé.

Avec le BTCA (Figure III. 5.b), le maximum de gain de masse est atteint dès 5 minutes de traitement thermique pour le NaH_2PO_2 et le $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$. Tous les catalyseurs permettent un gain de masse avec le BTCA.

Les hypophosphites (ammonium et sodium) permettent une réaction plus rapide avec les deux polyacides. On peut également noter que les sels d'ammonium permettent une réaction plus rapide que les autres contre-ions, (phosphates monobasiques, dibasiques et hypophosphites). Cette observation est plus aisée avec le CTR pour lequel les différences entre catalyseurs sont plus marquées.

Avec le BTCA, le palier est atteint pour les 8 catalyseurs testés et se situe entre 40 et 50% de taux de fonctionnalisation. Avec l'acide citrique, le palier n'est pas atteint pour tous les catalyseurs. On remarque qu'avec le $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, le palier se situe au dessus de 50% de gain de masse contrairement aux autres catalyseurs ayant atteint le palier pour lesquels celui-ci se situe en deçà de 45%.

Pour un catalyseur donné, la réaction est plus rapide avec le BTCA qu'avec le CTR. Le BTCA permet la réaction d'estérification à plus basse température et pour des durées de traitement thermique plus courtes que le CTR. En effet, le BCTA présentant 4 groupements acides (contre 3 pour le CTR), il a plus de possibilités de former un anhydride et donc un groupement réactif qui permettra ensuite la formation d'un ester avec un groupement hydroxyle de la cyclodextrine. Ce phénomène a déjà été observé par Martel *et al.* sur fibres polyester (Martel, Morcellet, et al. 2002).

Il apparaît donc que les couples polyacide/catalyseur les plus performants sont les couples BTCA/ NaH_2PO_2 et BTCA/ $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$. Ils permettent d'atteindre le maximum de taux de fonctionnalisation dès 5 minutes de traitement thermique à 130°C.

1.4 NaH_2PO_2 ou $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$?

L'étude avec les différents catalyseurs ayant montré l'intérêt du NaH_2PO_2 et du $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ avec le BTCA, il est nécessaire d'étudier plus en profondeur ces 2 catalyseurs pour choisir le plus performant (Figure III. 6). Une étude de la fonctionnalisation en fonction du temps et de la température de traitement thermique a été réalisée.

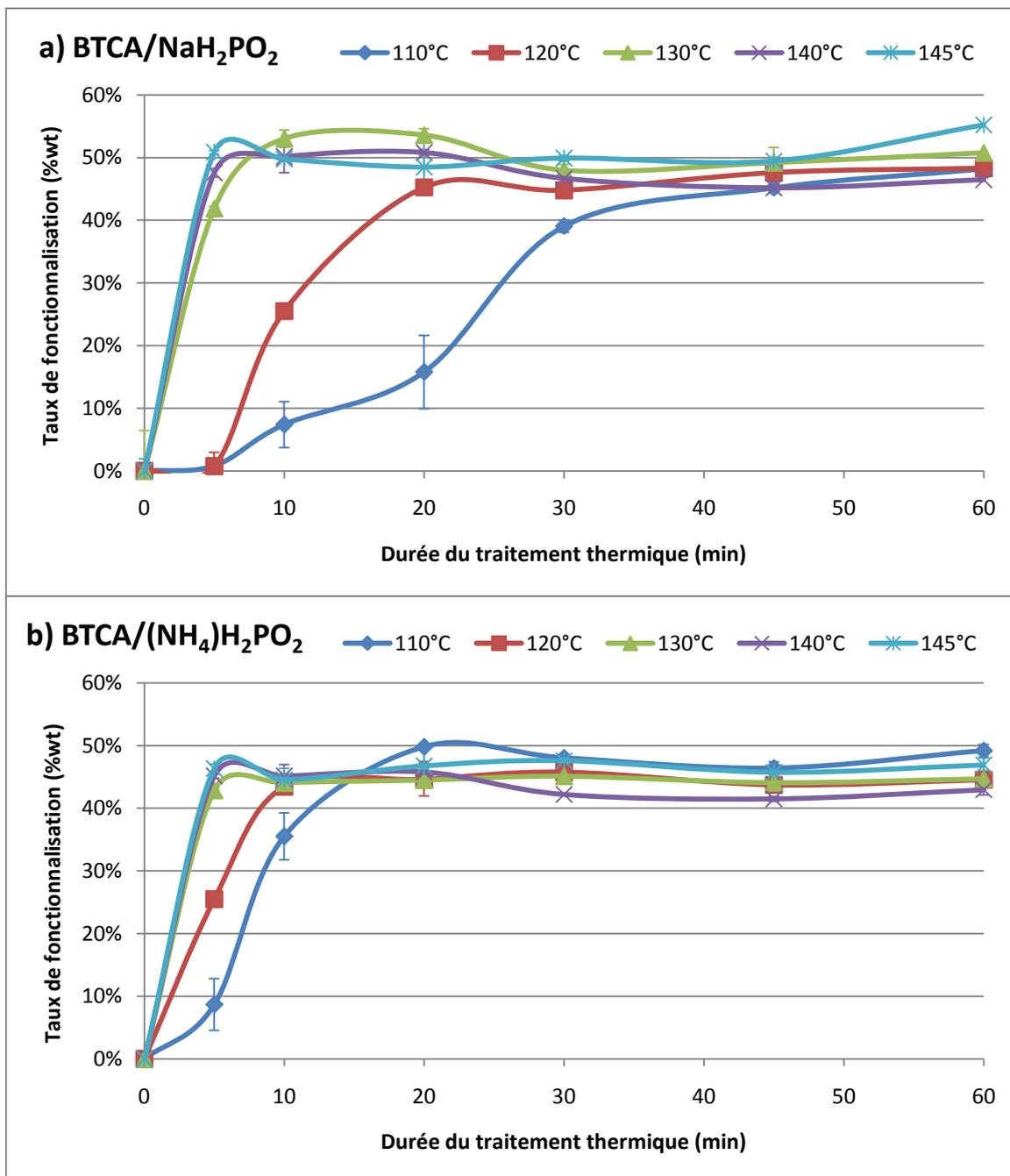


Figure III. 6 : Taux de fonctionnalisation sur M20 en fonction de la durée de traitement thermique à différentes températures pour des formulations BTCA/catalyseur/HPβCD/TA : 10/3/10/0 a) avec le NaH₂PO₂ et b) avec le (NH₄)H₂PO₂

On peut observer qu'à partir de 140°C, dès 5 minutes de traitement thermique, le palier est atteint pour les deux couples testés. Avec le (NH₄)H₂PO₂ le palier est atteint dès 5 minutes à 130°C alors qu'à cette température avec le NaH₂PO₂, le maximum est atteint après 10 minutes de traitement thermique. A 110°C et 120°C, la différence entre les 2 catalyseurs est plus marquée. En effet à 120°C le palier est atteint dès 10 minutes de traitement thermique

pour le $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ alors qu'avec le NaH_2PO_2 il n'est atteint qu'après 20 minutes. A 110°C , il est atteint après 20 et 45 minutes avec le $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ et le NaH_2PO_2 respectivement.

La réaction est donc plus rapide avec le $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ qu'avec le NaH_2PO_2 . On peut par ailleurs observer que le palier de maximum de croissance est situé au même niveau avec les deux catalyseurs (autour de 45%).

Le couple $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ /BTCA a donc été sélectionné pour la suite de l'étude. Les conditions de traitement thermique avec ce couple sont fixées à 5 minutes à 130°C .

1.5 Utilisation d'un agent mouillant

1.5.1 Choix de la concentration du tensioactif

Le polypropylène étant un polymère hydrophobe, un tensioactif a été choisi afin de diminuer la tension de surface de la solution et donc augmenter la mouillabilité du nontissé. Ceci permet d'augmenter le taux d'emport et ainsi d'augmenter la quantité de réactifs précurseurs du polymère de cyclodextrines sur les fibres et donc d'améliorer le taux de fonctionnalisation. De plus, une bonne imprégnation permet d'obtenir une meilleure homogénéité de l'enrobage.

La Figure III. 7 présente la variation de tension interfaciale en fonction de la concentration en tensioactif.

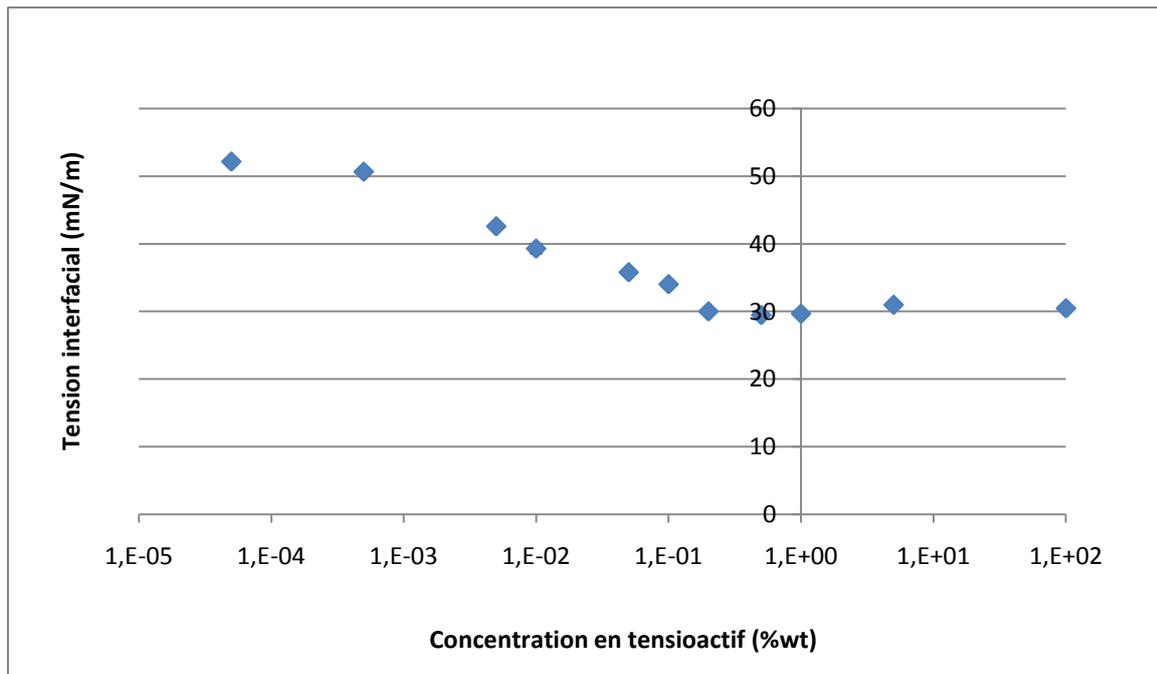


Figure III. 7 : Variation de la tension interfaciale à 25°C en fonction de la concentration de tensioactif dans l'eau

Le profil obtenu est composé d'un domaine représentant la chute de la tension interfaciale puis d'un palier de tension interfaciale à 30 mN/m qui est atteint à partir d'une concentration de 0,2 % de tensioactif dans l'eau. On peut donc conclure que la CMC de ce tensioactif se situe à 0,2%.

Afin de déterminer la concentration optimale de tensioactif à utiliser, le taux d'emport maximal des nontissés Meltblown en polypropylène a été déterminé. Ce taux maximal est obtenu par imprégnation dans l'eau après 8 passages successifs au foulard (pression 2 bars). Le taux d'emport est de 220%wt.

La Figure III. 8 présente la variation du taux d'emport en fonction du pourcentage de tensioactif présent dans la solution d'imprégnation.

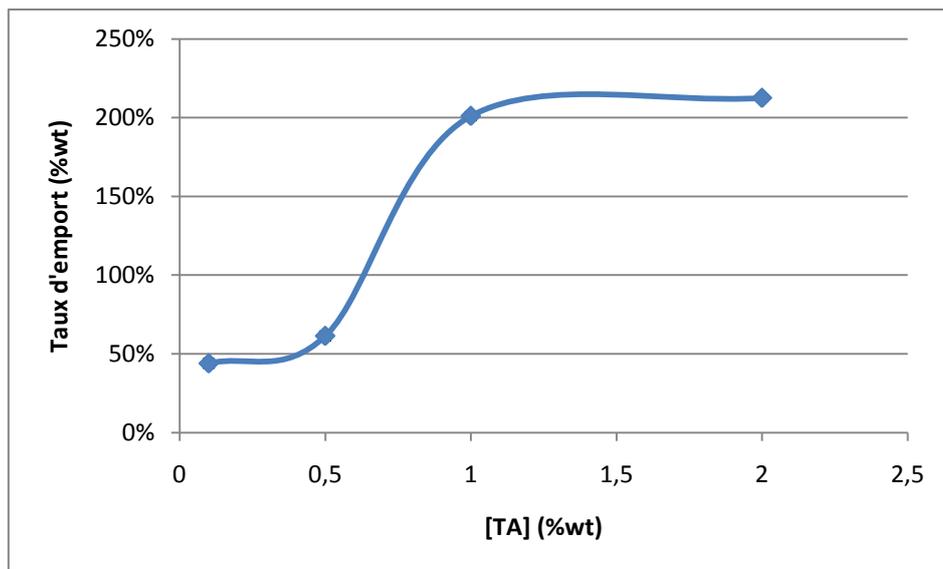


Figure III. 8 : Taux d'export en fonction de la concentration en tensioactif de la solution d'imprégnation sur M20, pour une concentration de la solution BTCA/(NH₄)H₂PO₂/HPβCD/TA : 10/3/10/[TA]

On observe que le taux d'export maximal est obtenu à partir de 1% de tensioactif.

Afin de confirmer la nécessité d'utiliser 1% de tensioactif, des mesures d'angle de contact ont été réalisées pour observer l'influence de la concentration en tensioactif sur les propriétés d'imprégnabilité du nontissé Meltblown. La structure Meltblown étant hétérogène, la mesure d'angle de contact manque de précision. Il est donc important dans un premier temps de réaliser l'étude sur des supports lisses. Le nontissé M20 a donc été calandré à 160°C afin de former un film polypropylène.

La Figure III. 9 présente l'évolution de l'angle de contact en fonction de la concentration en tensioactif, dans l'eau d'une part, et dans une solution de cyclodextrines (BTCA/(NH₄)H₂PO₂/HPβCD/TA : 0,83/0,25/0,83/[TA]) d'autre part.

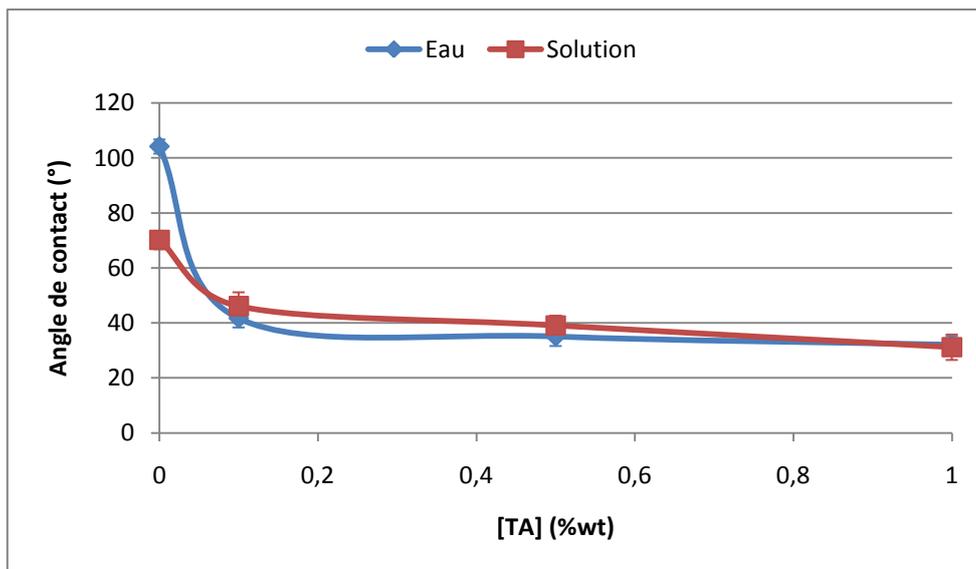


Figure III. 9 : Angle de contact sur M20 calandré en fonction de la concentration en tensioactif de la solution d'imprégnation dans l'eau et dans une solution (BTCA/(NH₄)H₂PO₂/HPβCD/TA : 0,83/0,25/0,83/[TA])

L'ajout de tensioactif diminue fortement l'angle de contact, avec et sans réactifs dans la solution.

La Figure III. 10 présente la mesure d'angle de contact sur M20 en fonction de la concentration en tensioactif de la solution d'imprégnation.

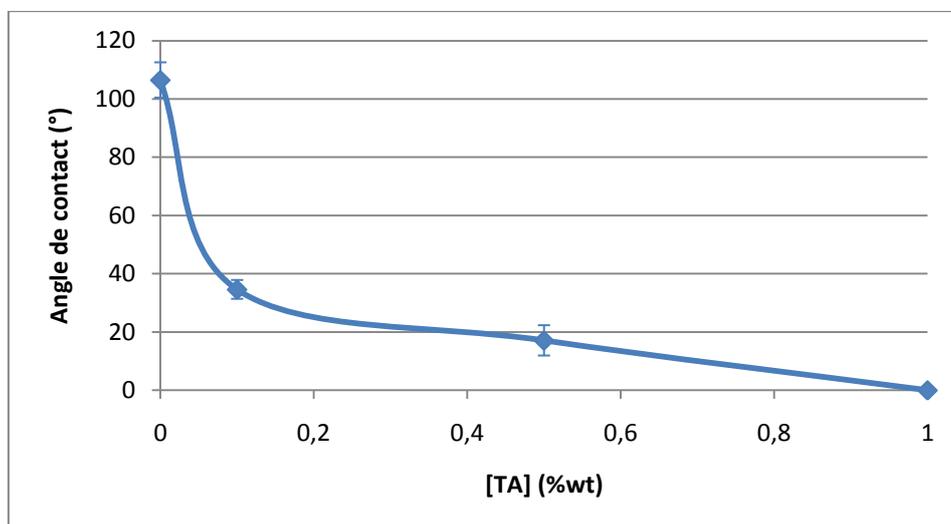


Figure III. 10 : Angle de contact sur M20 en fonction de la concentration en tensioactif dans une solution d'imprégnation (BTCA/(NH₄)H₂PO₂/HPβCD/TA : 0,83/0,25/0,83/[TA])

Sur support polypropylène nontissé Meltblown, l'ajout de tensioactif diminue fortement l'angle de contact. Avec 1% de tensioactif, on observe une adsorption immédiate de la solution par le textile et il n'est donc pas possible de mesurer un angle de contact, celui-ci

est donc assimilé à un angle de 0° . Il est donc nécessaire d'utiliser 1% de tensioactif pour obtenir une imprégnation optimale du Meltblown.

Les mesures de tension interfaciale, d'angle de contact et de taux d'emport ont donc amené à ajouter 1% de tensioactif dans la solution d'imprégnation pour la suite de l'étude.

1.5.2 Influence de l'ajout de tensioactif dans la solution d'imprégnation

Des observations MEB ont été réalisées afin d'observer l'influence de l'utilisation de tensioactif dans la solution d'imprégnation sur la qualité de l'enrobage des filaments polypropylène du nontissé. La Figure III. 11 présente des images MEB de nontissés M30 à 45%wt de cyclodextrines, sans et avec tensioactif (1%) dans la solution d'imprégnation (BTCA/ NaH_2PO_2 /HP β CD/TA : 10/3/10/[TA]).

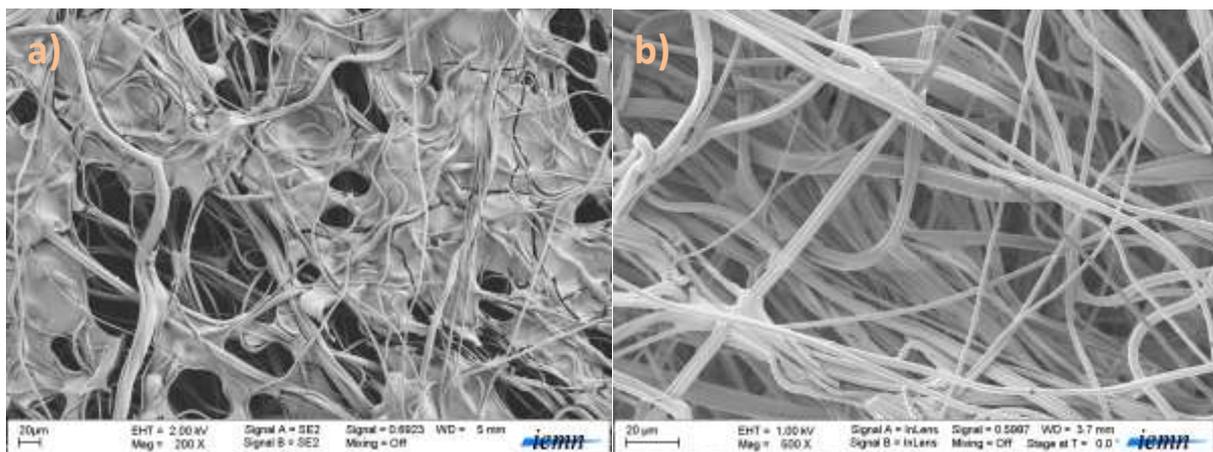


Figure III. 11 : Images MEB de M30 fonctionnalisé par les cyclodextrines (taux de fonctionnalisation : 45%) a) sans tensioactif et b) avec 1% de tensioactif

On observe que pour le nontissé fonctionnalisé sans tensioactif, le polymère se forme en obstruant les pores alors qu'avec tensioactif, les filaments sont enrobés par le polymère et les pores ne sont pas obstrués.

L'utilisation de tensioactif (1%) permet donc de fonctionnaliser le Meltblown tout en conservant au maximum sa structure et sans en obstruer les pores ce qui aura un impact sur la conservation des propriétés de filtration du nontissé.

1.6 Etude du rapport BTCA/ HPβCD

Le rapport entre le BTCA et l'HPβCD a ensuite été étudié afin de déterminer les paramètres optimaux pour la réaction. Différents rapports BTCA/HPβCD (X/Z) ont été testés dans des formulations X/Y/Z/T. La concentration du catalyseur ((NH₄)H₂PO₂) a été fixée à 3 g/100mL. Le taux de TA a été fixé à 1 g/100mL pour l'ensemble des formulations testées.

Le Tableau III. 3 présente la correspondance entre les rapports (BTCA/HPβCD) massiques et molaires.

Tableau III. 3 : Correspondance entre les rapports massiques et molaires BTCA/HPβCD

Rapport massique BTCA/HPβCD (X/Z)	Rapport molaire BTCA/HPβCD
10/5	11,9
10/8	7,4
10/10	5,9
8/10	4,8
5/10	3,0

Les taux de fonctionnalisation observés pour différents rapports molaires en fonction de la durée de traitement thermique sont présentés dans la Figure III. 12.

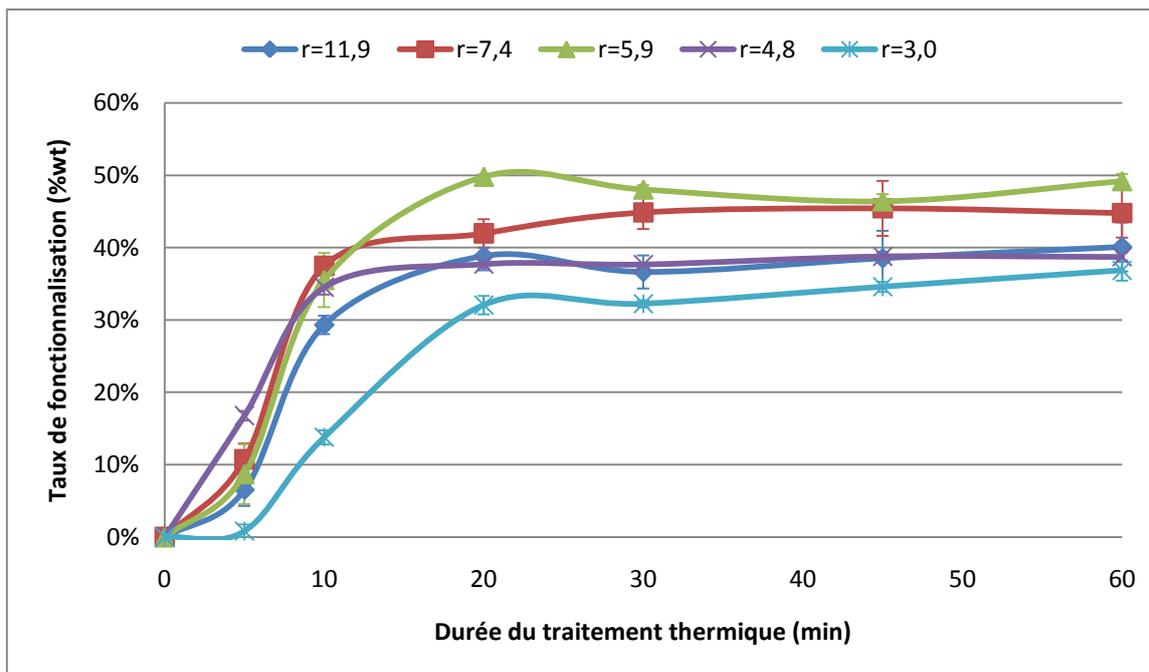


Figure III. 12 : Taux de fonctionnalisation en fonction de la durée de traitement thermique à 110°C pour différents rapports molaires ($r=BTCA/HP\beta CD$)

On remarque que la formulation permettant d'obtenir le meilleur taux de fonctionnalisation correspond au rapport molaire BTCA/HPβCD=5,9. Pour des rapports molaires supérieurs et inférieurs à 5,9, le taux de fonctionnalisation obtenu est inférieur.

La formulation avec un rapport molaire de 5,9 permet de trouver un compromis entre la quantité de BCTA et de cyclodextrines : un rapport trop grand présente moins de cyclodextrines donc moins de possibilités de former des complexes d'inclusions sur le nontissé, pour un rapport trop faible, il n'y a pas suffisamment d'agent réticulant et le taux de fonctionnalisation diminue.

La formulation BTCA/(NH₄)H₂PO₂/HPβCD/TA : 10/3/10/1 a donc été choisie pour la suite de l'étude.

1.7 Concentration de la solution d'imprégnation

La Figure III. 13 présente le taux de fonctionnalisation en fonction de la concentration de la solution d'imprégnation. Les conditions du traitement thermique sont fixées à 130°C pendant 5 minutes. La concentration en tensioactif est fixée à 10 g/L. La concentration est exprimée en fonction de la dilution de la solution BTCA/(NH₄)H₂PO₂/HPβCD : 10/3/10.

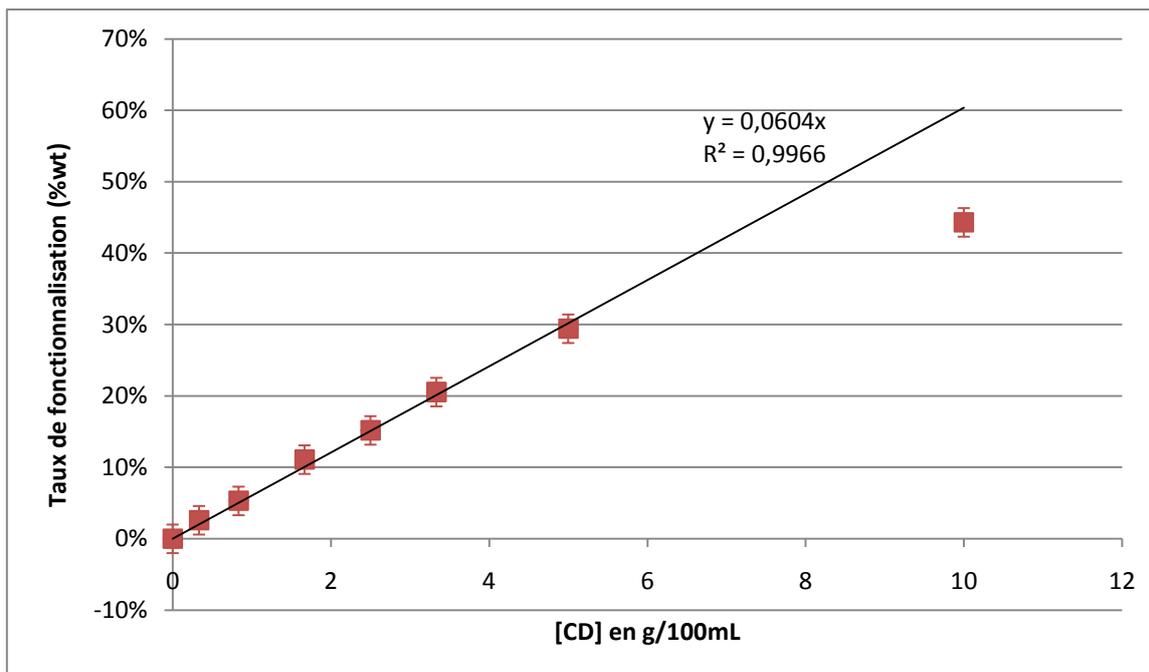


Figure III. 13 : Influence de la concentration de la solution d'imprégnation en [CD] (g/100mL) pour une formulation obtenue par dilution de la solution BTCA/(NH₄)H₂PO₂/HPβCD de composition 10/3/10, [TA]=1g/100mL sur le taux de fonctionnalisation pour un traitement thermique de 5 minutes à 130°C

On observe une proportionnalité (coefficient de régression linéaire $R^2=0,996$) entre le taux de fonctionnalisation et la concentration de la solution d'imprégnation jusque $[CD]=5\text{g}/100\text{mL}$. Au-delà, cette proportionnalité n'est plus observable. On a par exemple un taux de fonctionnalisation final de 45%wt pour 10/3/10/1 (Figure III. 6 .b) alors que nous aurions 60%wt en suivant cette droite. En se limitant à un taux de 30%wt, il est donc possible d'obtenir un taux de fonctionnalisation prédéterminé en préparant une solution d'imprégnation dont la concentration en cyclodextrines sera fixée au moyen de cette courbe.

Nous verrons par la suite que les propriétés de filtration et d'activité biocide de notre application nécessitent une plage de travail de 0-30%wt de taux de fonctionnalisation.

Pour la suite de ce travail, nous avons utilisé des nontissés avec des taux de fonctionnalisation compris entre 2^e et 45%wt, obtenus à partir des différentes dilutions de la solution BTCA/(NH₄)H₂PO₂/HPβCD : 10/3/10 (Tableau III. 4).

Tableau III. 4 : Correspondance entre la concentration de la solution d'imprégnation et le taux de fonctionnalisation (130°C, 5 min)

Facteur de dilution de la solution 10/3/10	Concentration de la solution (X/Y/Z/T)	Taux de fonctionnalisation (%wt)
1	10/3/10/1	45%
2	5/1.5/5/1	30%
4	2,5/0,75/2,5/1	15%
6	1,66/0,5/1,66/1	10%
12	0,83/0,25/0,83/1	5%
30	0,33/0,1/0,33/1	2%

1.8 Conclusion

Le Meltblown polypropylène a donc été fonctionnalisé par les cyclodextrines en utilisant le CTR ou le BTCA comme agent réticulant. 8 catalyseurs ont été utilisés (sels de sodium, d'ammonium et de potassium).

Le taux de fonctionnalisation augmente avec la durée et la température du traitement thermique jusqu'à un palier situé autour de 45%wt, quel que soit le catalyseur utilisé.

Pour tous les catalyseurs, la réaction est plus rapide avec le BTCA qu'avec le CTR. Les hypophosphites sont les catalyseurs les plus réactifs. Les sels d'ammonium permettent des réactions plus rapides que les sels de sodium ou de potassium.

L'utilisation du BTCA avec les deux hypophosphites (Na_2HPO_2 et $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_2$) a été étudiée. Le $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_2$ permet une réaction plus rapide et à plus basse température que le Na_2HPO_2 .

Le couple polyacide/catalyseur le plus performant est donc le couple BTCA/ $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_2$ qui a été choisi pour la suite de l'étude. Les conditions de traitement thermique sont fixées à 5 minutes de traitement à 130°C.

Un agent mouillant a également été utilisé afin de faciliter l'imprégnation du nontissé polypropylène. Les mesures de tension de surface, d'angle de contact et de taux d'emport nous ont amené à choisir d'utiliser 1% de TA dans la solution d'imprégnation. L'utilisation de

tensioactif permet de fonctionnaliser le Meltblown polypropylène sans en obstruer les pores.

Le rapport entre le BTCA et l'HP β CD a été étudié et la formulation BTCA/(NH₄)H₂PO₂/HP β CD a été fixée à 10/3/10. Nous avons ensuite montré la possibilité d'obtenir un taux de fonctionnalisation prédéterminé par dilution de la solution d'imprégnation. En effet, dans une plage de concentration en cyclodextrine en-deçà de 5g/100mL, il existe une proportionnalité entre la concentration en cyclodextrines et le taux de fonctionnalisation.

2 Evaluation biologique

Les propriétés biologiques des biocides utilisés et des polymères de cyclodextrines ont été étudiées. Les propriétés biologiques des nontissés fonctionnalisés ont ensuite été étudiées.

2.1 Toxicité des biocides

La toxicité des deux biocides a été évaluée par un test de viabilité cellulaire. La méthode est décrite dans la partie II. 4.2. Les résultats sont présentés dans la Figure III. 14.

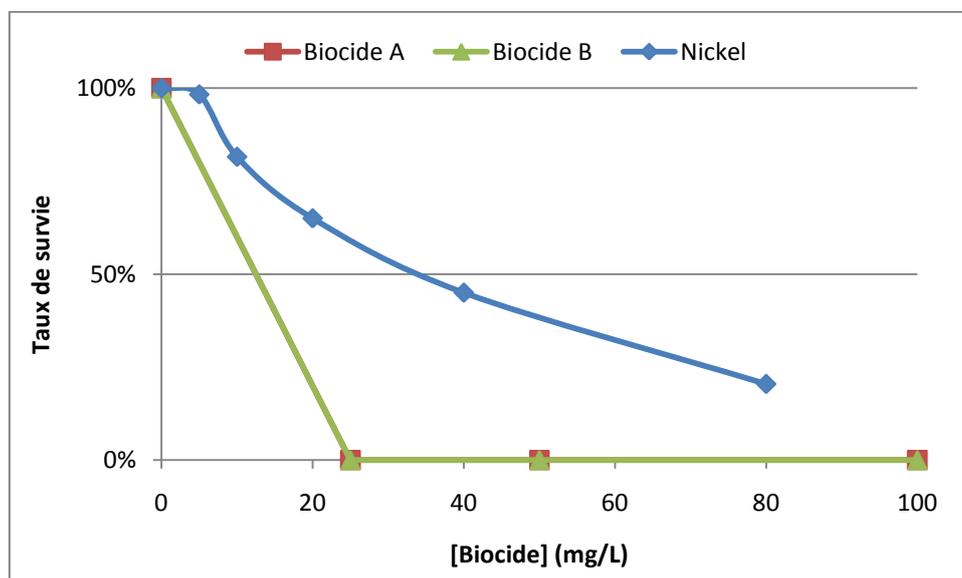


Figure III. 14 : Viabilité des cellules L132 en présence de concentrations croissantes de Biocide A, Biocide B et nickel (témoin positif)

La concentration létale 50% observée pour le témoin positif (nickel) est de 35 mg/L, concentration très faible qui indique une toxicité du matériau à partir de cette même concentration. Les deux biocides testés présentent une toxicité dès leur plus faible

concentration (25 mg/L). Ils sont donc très toxiques vis-à-vis des cellule épithéliales humaines.

2.2 Cytocompatibilité des polymères de cyclodextrines

Dans un second temps, la cytocompatibilité du polymère de cyclodextrines qui se forme autour des fibres a été étudiée par un test de viabilité cellulaire (cellules épithéliales L132).

Les deux polymères testés sont le polyCTR-HP β CD et le polyBTCA-HP β CD dont la synthèse est décrite dans le paragraphe (II. 1.3).

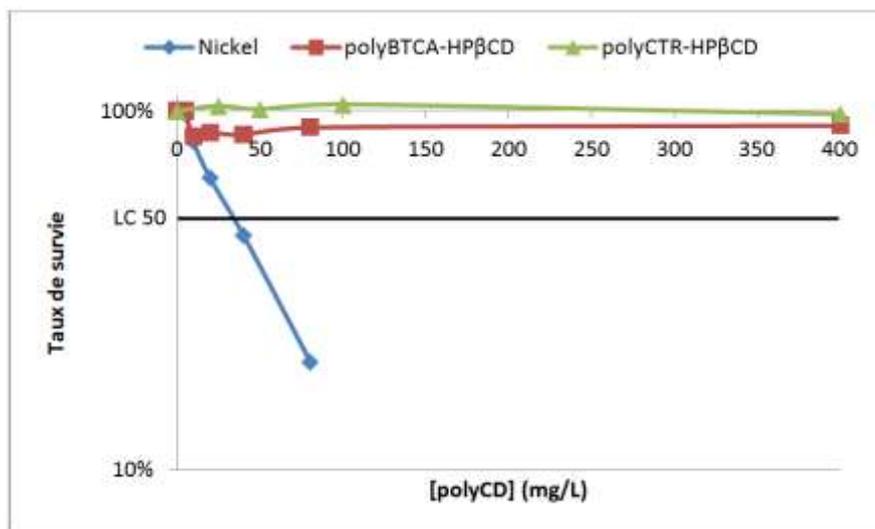


Figure III. 15 : Viabilité des cellules L132 en présence de concentrations croissantes de nickel (témoin positif), de polyBTCA-HP β CD et de polyCTR-HP β CD

On remarque une toxicité (viabilité inférieure à 50%) du nickel (témoin positif) à partir de 35 mg/L alors que les deux polymères étudiés présentent une viabilité supérieure à 80% jusqu'à 400 mg/L et ne sont donc pas toxiques. Le polyBTCA-HP β CD et le polyCTR-HP β CD ne devraient donc pas présenter de toxicité vis-à-vis des cellules épithéliales de la peau. Toutefois, ces résultats devront être approfondis à travers des tests dermatologiques.

2.3 Cytocompatibilité du nontissé enrobé par le polymère

La cytocompatibilité du Meltblown fonctionnalisé par les cyclodextrines a été évaluée par un test de vitalité cellulaire (mesure de la vitalité des cellules épithéliales L132 par colorimétrie). Ces tests ont été réalisés sur des M30 fonctionnalisés par chacun des couples polyacide/catalyseur présentés dans la partie III. 1.3 (Figure III. 16). En effet, même si le

couple BTCA/ $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_2$ a été choisi suite à l'étape d'optimisation de la fonctionnalisation par les cyclodextrines, il est important d'avoir un effet cytotoxique le moins élevé possible.

Le test est décrit dans la partie II. 4.3.

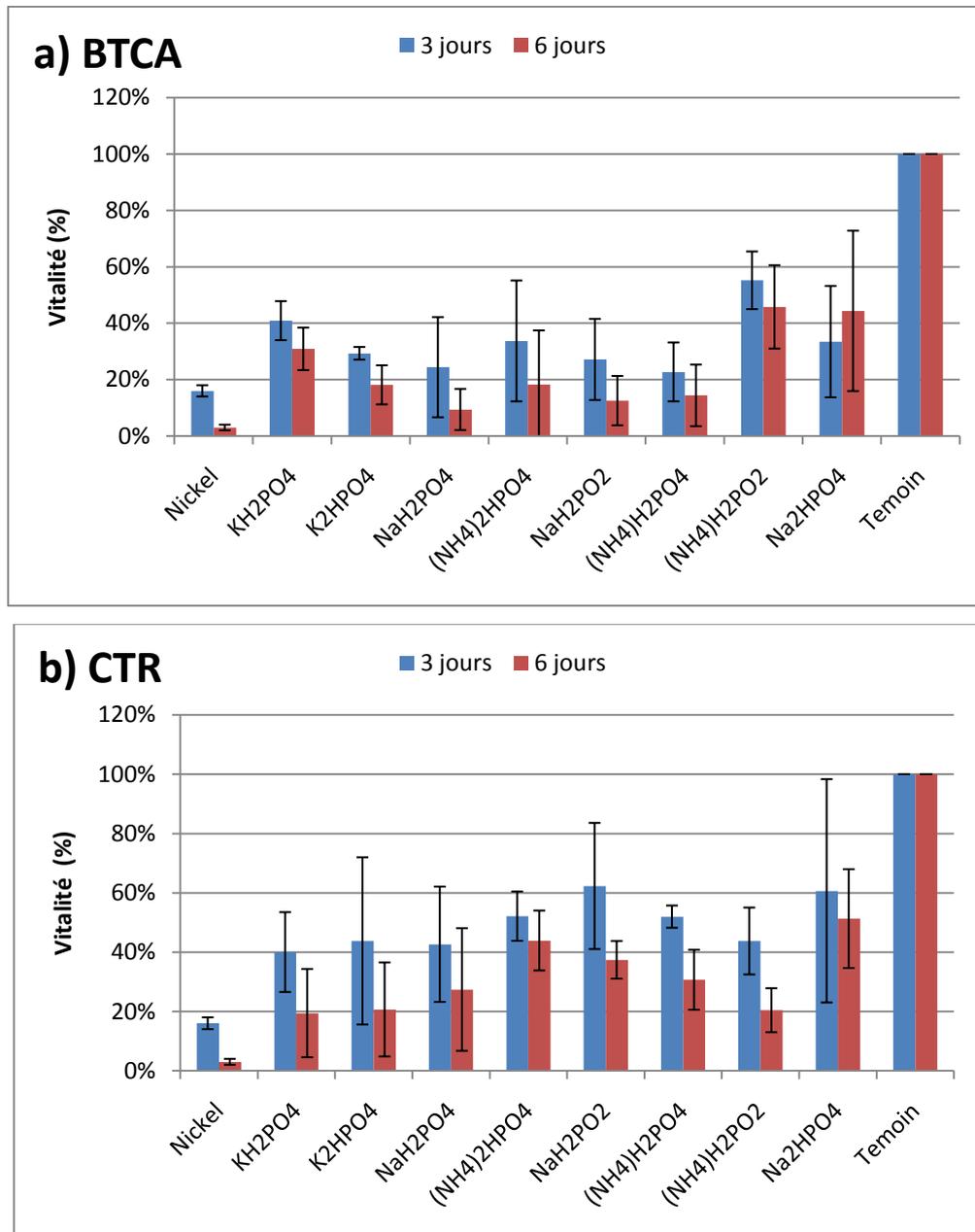


Figure III. 16 : Vitalité de cellules L132 après 3 et 6 jours au contact de d'échantillons M30-CD=45%wt de polymère a) BTCA/HPβCD et b) CTR/HPβCD avec les 8 catalyseurs

On constate que la vitalité est meilleure pour le polyCTR-HPβCD que pour le polyBTCA-HPβCD en moyenne. Ces résultats sont cohérents avec les résultats de viabilité cellulaire qui montrent que le polyBTCA-HPβCD présente un taux de survie légèrement inférieur au polyCTR-HPβCD. Les fonctions acides résiduelles du polymère de cyclodextrines sont à

l'origine de cette faible prolifération. En effet, une baisse du pH entraîne la mort des cellules. Une neutralisation des fonctions carboxyliques en fonctions carboxylates pourrait permettre d'augmenter la cytocompatibilité des nontissés (Tabary, et al. 2007).

Pour le BTCA, le $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ donne le meilleur taux de vitalité alors que c'est le NaH_2PO_2 dans le cas du CTR.

Notre application nécessite des taux de fonctionnalisation inférieurs à 15%wt. Des nontissés M20 et M30 ont donc été fonctionnalisés entre 2%wt et 15%wt avec le polymère BTCA/ $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ /HP β CD utilisé dans notre étude. Les résultats de prolifération cellulaire sur cellules épithéliales L132 sont présentés dans la Figure III. 17.

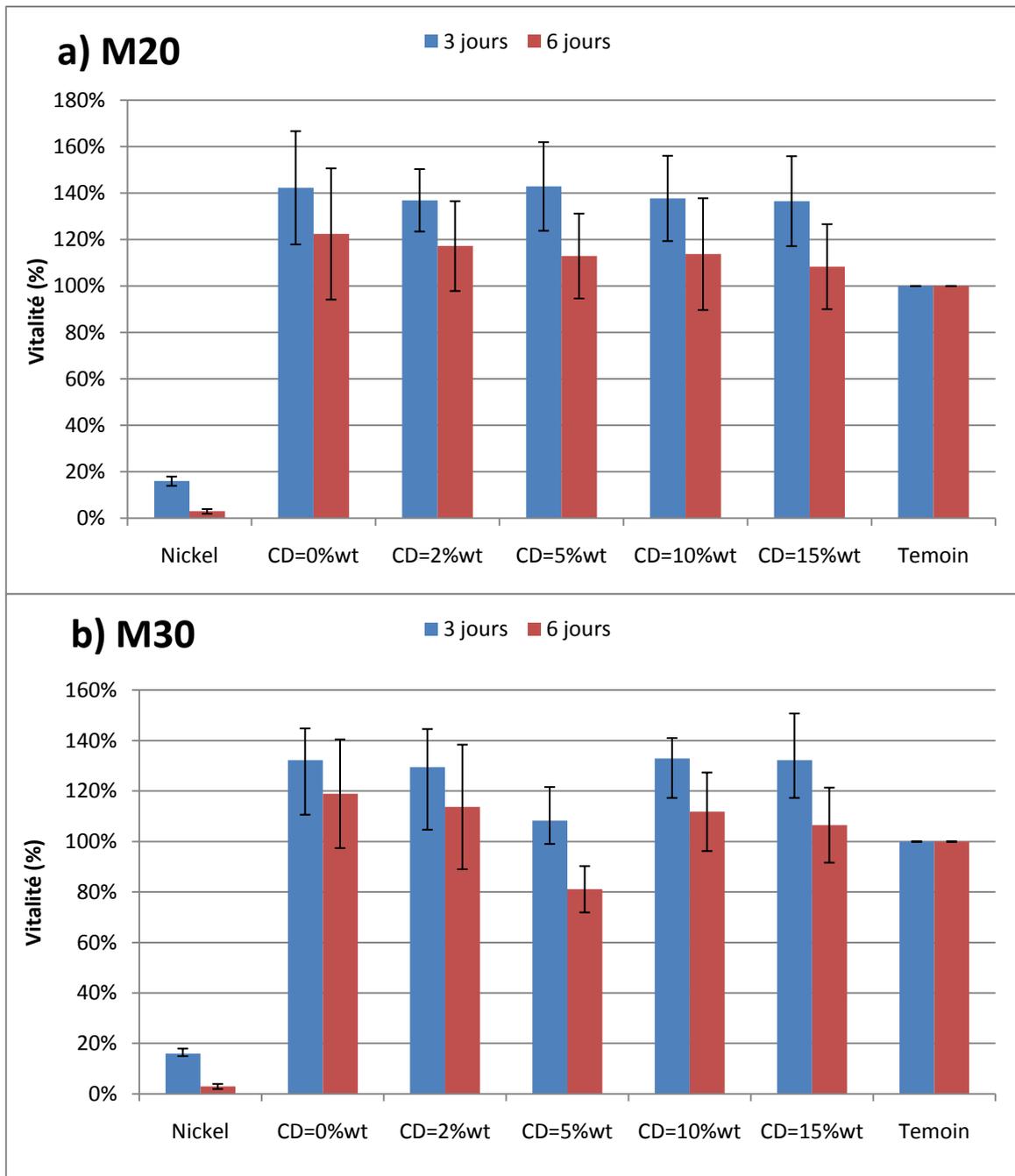


Figure III. 17 : Vitalité de L132 après 3 et 6 jours au contact de a) M20 et b) M30 fonctionnalisés à 2%, 5%, 10% et 15% de polyBTCA-HPβCD (catalyseur : $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_2$)

Les résultats montrent que la prolifération est supérieure à 120% à 3 jours et 100% à 6 jours par rapport au témoin, hormis pour l'échantillon 20 g/m² fonctionnalisé à 5% de polymère de cyclodextrines. Ce résultat légèrement inférieur peut s'expliquer par une hétérogénéité de l'enrobage.

On observe donc une bonne cytocompatibilité des nontissés fonctionnalisés par les cyclodextrines jusqu'à un taux de 15%wt.

2.4 Conclusion

Des tests de viabilité cellulaire ont montré la toxicité des deux biocides utilisés.

Les polymères de cyclodextrines polyCTR-HP β CD et polyBTCA-HP β CD sont donc cytocompatibles. La fonctionnalisation de nontissé Meltblown polypropylène à un fort taux de fonctionnalisation (45%wt) diminue la cytocompatibilité de nontissé, quel que soit le catalyseur utilisé. En revanche, pour le polyBTCA-HP β CD aux taux de fonctionnalisation utilisés dans l'étude (\leq 15%wt), les nontissés présentent une excellente vitalité cellulaire de l'ordre de 100% comparée au témoin.

Dans la suite de l'étude, le taux de 15%wt ne sera pas dépassé. Ainsi, sans neutralisation, nous n'avons pas de cytotoxicité. La neutralisation des échantillons représenterait une étape supplémentaire dans le process et donc un inconvénient pour l'industrialisation. En revanche, si un taux de fonctionnalisation de 15%wt s'avère trop faible, il sera possible de revenir sur cette partie.

3 Activation par les molécules biocides

Après la première étape de la fonctionnalisation par les cyclodextrines, la seconde phase de fonctionnalisation est une activation des nontissés par les ammoniums quaternaires. L'objectif de cette étape est la fixation de molécules biocides sur le textile, par inclusion dans les cyclodextrines et/ou par interactions ioniques.

3.1 Etude des interactions cyclodextrine/biocide par spectroscopie RMN

Une étude de la complexation des principes actifs biocides dans les cyclodextrines a été menée au moyen de la spectroscopie RMN. Cette étude a pour objectif de montrer l'existence d'un complexe d'inclusion entre les principes actifs et les cyclodextrines.

La mise en évidence de telles interactions en solution nous permettra de supposer que celles-ci s'exercent de la même manière avec les cyclodextrines fixées sur le nontissé. Toutefois il est impossible d'observer la formation de complexes d'inclusion de façon directe sur un support insoluble.

Cette étude a été menée avec le β CD, l'HP β CD ainsi qu'avec le polyBTCA-HP β CD afin d'obtenir des informations s'approchant au maximum du comportement du biocide vis-à-vis du nontissé fonctionnalisé par le polyBTCA-HP β CD.

Le β CD présente un spectre avec une meilleure résolution que l'HP β CD et le polyBTCA-HP β CD et nous permettra donc une interprétation plus facile des phénomènes d'inclusion.

Le polyBTCA-HP β CD a été synthétisé selon le procédé mis au point au laboratoire (voir II.1.3). La composition obtenue est identique à celle du polyBTCA-HP β CD présente sur le nontissé fonctionnalisé. Le polymère obtenu sous forme soluble dans l'eau permet de réaliser cette étude par spectroscopie RMN en solution.

3.1.1 Etude préliminaire en RMN 1D

Les différents protons de la cyclodextrine sont identifiés et numérotés de 1 à 6 (Figure III. 18). Dans le cas de la complexation, un déplacement des pics des protons H₃ et H₅ internes à la cavité de la cyclodextrine indiquerait que l'environnement chimique de ces protons a été modifié, et donc qu'une molécule est « entrée » dans la cyclodextrine.

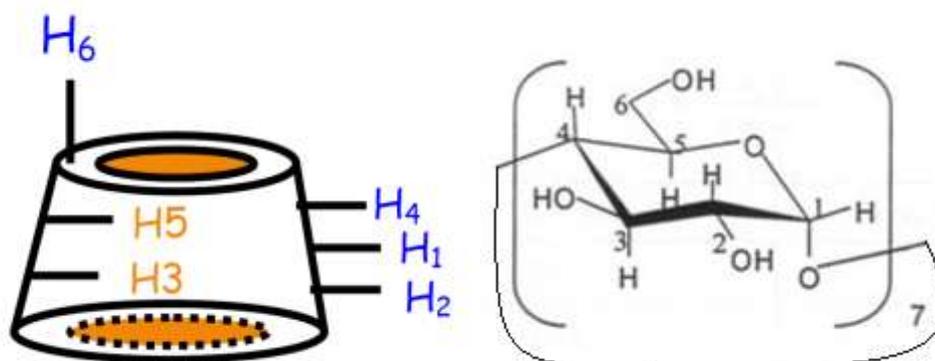


Figure III. 18 : Numérotation des protons de la β CD et schématisation de leur position

Le spectre RMN ^1H du β CD est présenté dans la Figure III. 19. L'attribution des pics est donnée dans le Tableau III. 5.

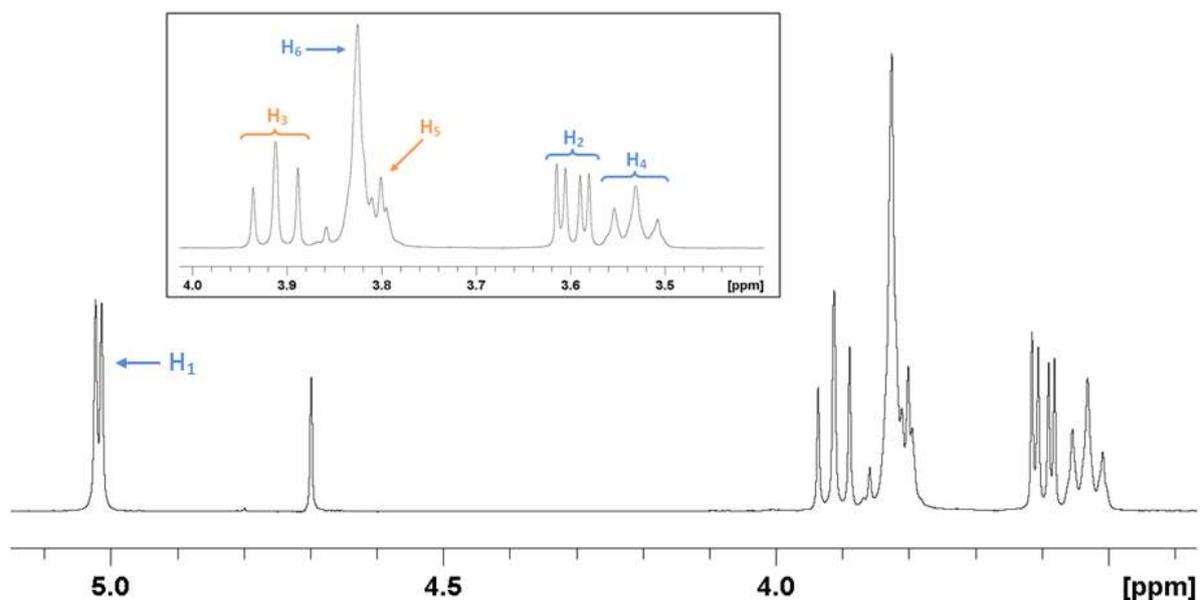


Figure III. 19 : Spectre RMN ^1H de la βCD dans le D_2O

Tableau III. 5 : Attribution des principaux pics du spectre RMN ^1H de la βCD dans D_2O (50 mM)

Protons	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆
Δ (ppm)	5,024	3,59	3,91	3,53	3,80	3,83
Multiplicité	Doublet (3,85Hz)	Doublet dédoublé (9,96Hz)	Triplet (9,16Hz)	Triplet (9,16Hz)	Multiplet	Multiplet

La numérotation des protons de l'HP βCD est présentée dans la Figure III. 20.

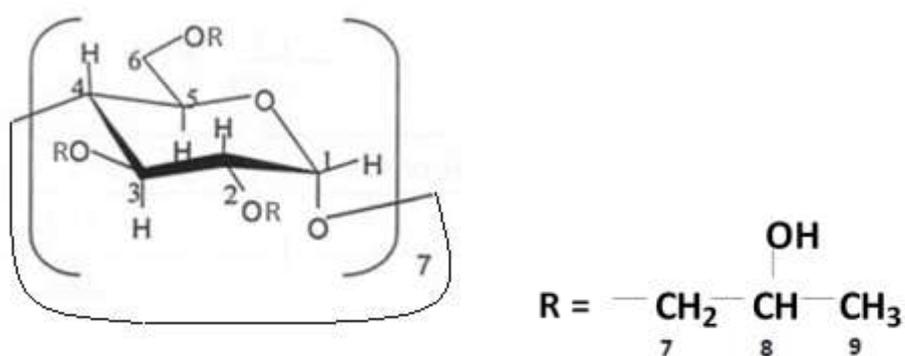


Figure III. 20 : Numérotation des protons de l'HP βCD

Le spectre RMN ^1H de l'HP β CD est présenté dans la Figure III. 21 et l'attribution dans pics dans le Tableau III. 6.

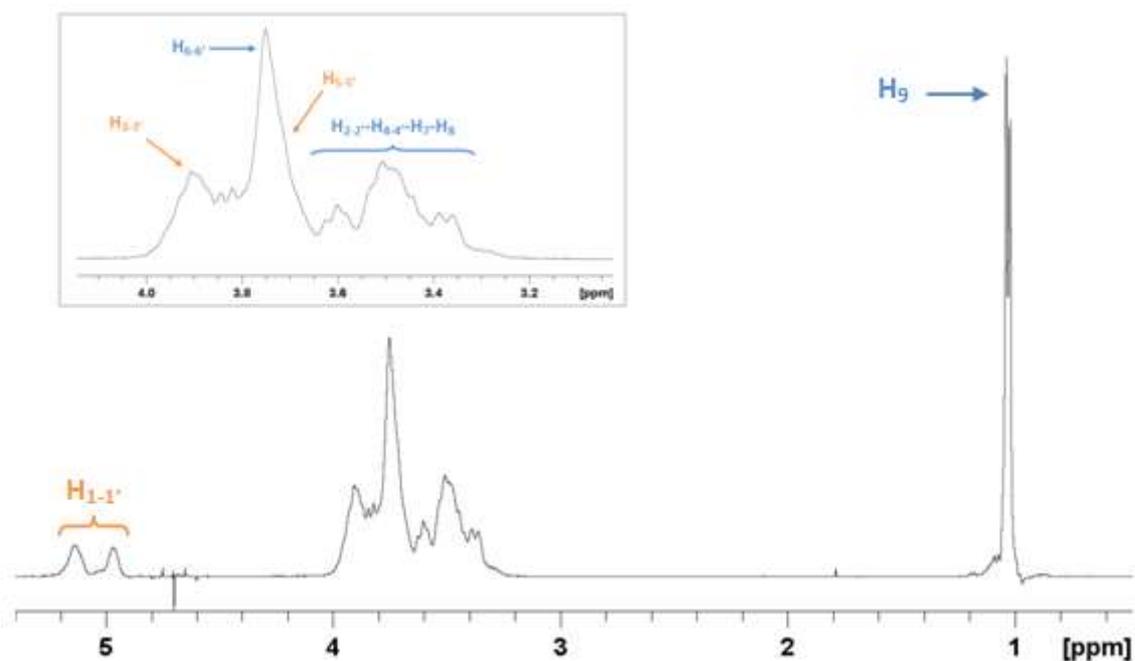


Figure III. 21 : Spectre RMN ^1H de l'HP β CD dans le D_2O

Tableau III. 6 : Attribution des principaux pics du spectre RMN ^1H de la β CD dans D_2O (50 mM)

Proton	H_1	$\text{H}_2\text{-H}_4\text{-H}_7\text{-H}_8$	H_3	H_5	$\text{H}_6\text{-H}_6'$	H_9
$\delta(\text{ppm})$	4,96-5,16	3,25-3,65	3,94	3,76	3,78	1,03
Multiplicité	Doublet	Multiplet	Multiplet	Multiplet	Multiplet	Multiplet

L'HP β CD est partiellement substituée ($\text{MS}=0,65$) par des groupements hydroxypropyles en position 2 et 6 d'où une augmentation du nombre de signaux par rapport à la β CD ce qui rend l'interprétation du spectre plus difficile.

La numérotation des protons du polyBTCA-HP β CD est présentée dans la Figure III. 22.

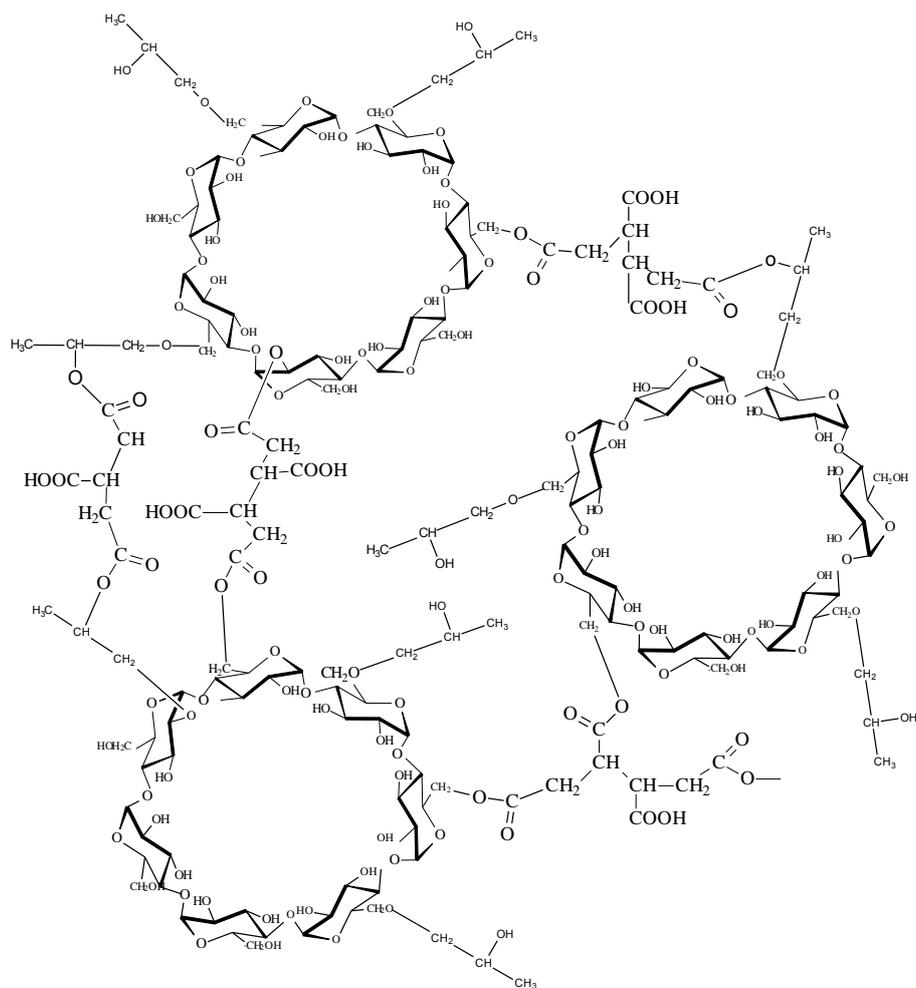


Figure III. 22 : Représentation de la structure chimique du polyBTCA-HP β CD (Hoang Thi, et al. 2010)

Le spectre RMN ^1H du polyBTCA-HP β CD et l'attribution des pics sont présentés dans la Figure III. 23.

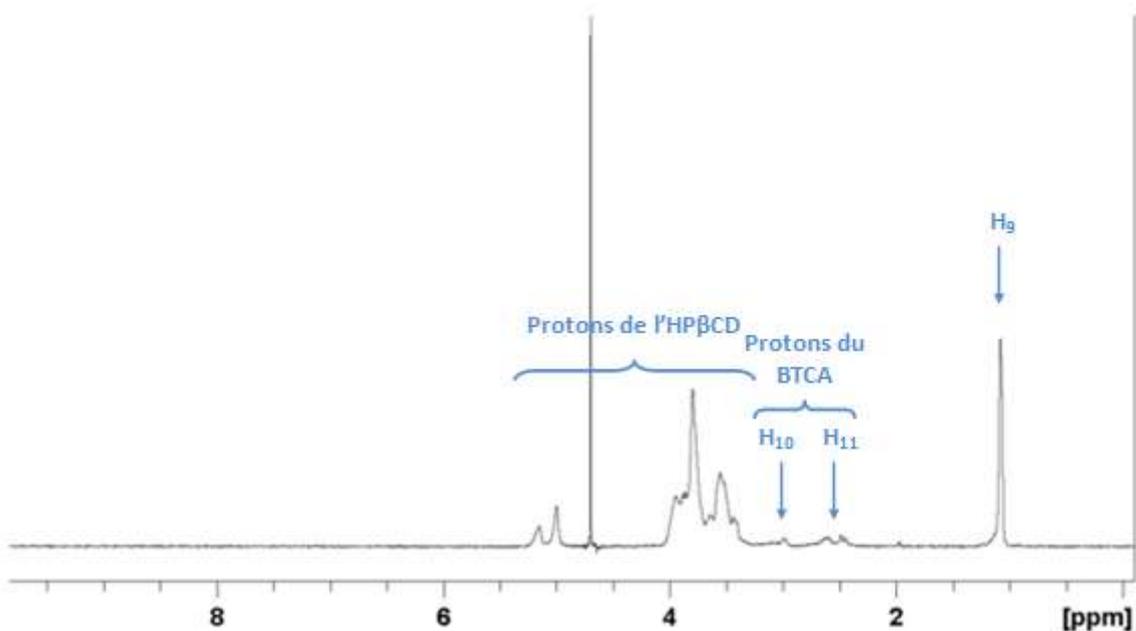


Figure III. 23 : Spectre RMN ^1H et attribution des pics du polyBTCA-HP β CD dans le D_2O

La numérotation des protons du biocide A est indexée sur celle des carbones du biocide A tel que présenté dans la Figure III. 24.

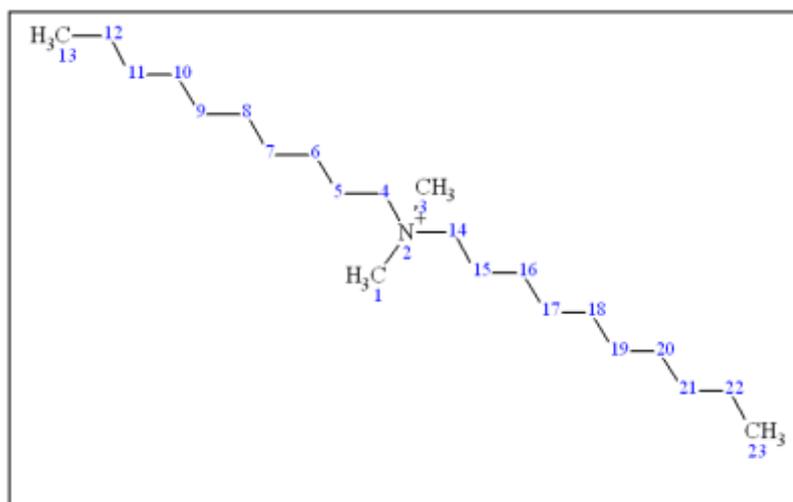


Figure III. 24 : Numérotation des protons du biocide A

Le spectre RMN ^1H du biocide A et l'attribution des pics sont présentés dans la Figure III. 25. Le spectre théorique du biocide A est présenté en annexe. Ce spectre présente une zone caractéristique de la chaîne aliphatique à 0,8 ppm et à 1,2-1,4 ppm.

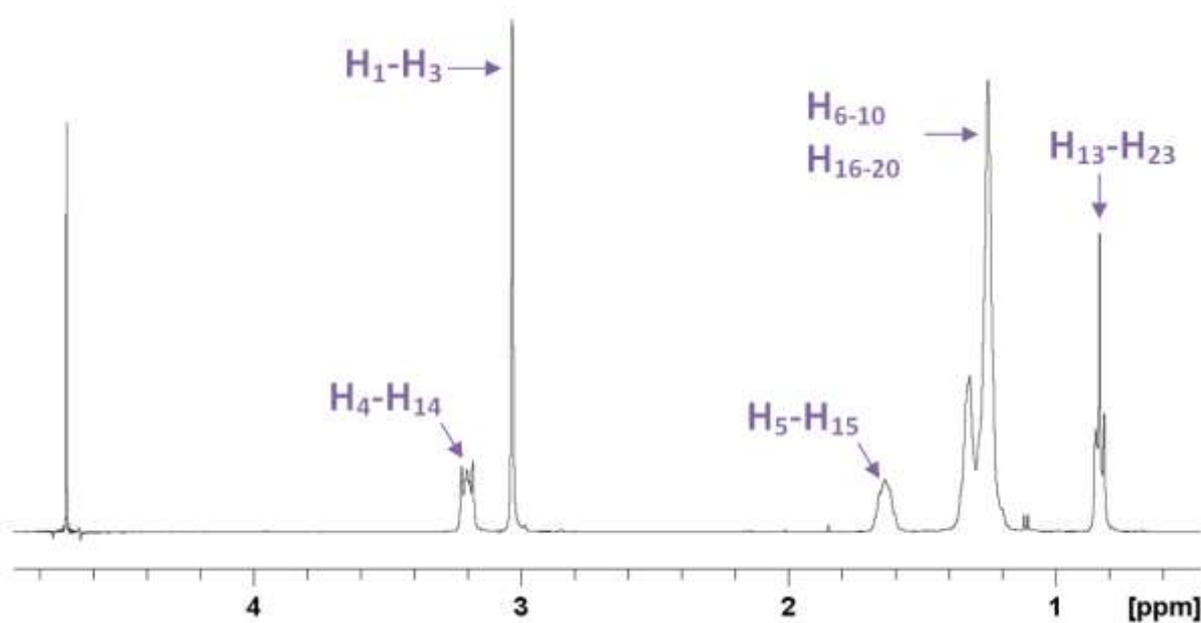


Figure III. 25 : Spectre RMN ^1H du biocide A dans le D_2O (Leclercq, et al. 2007)

La numérotation des protons du biocide B est indexée sur celle des carbones du biocide B tel que présenté dans la Figure III. 26.

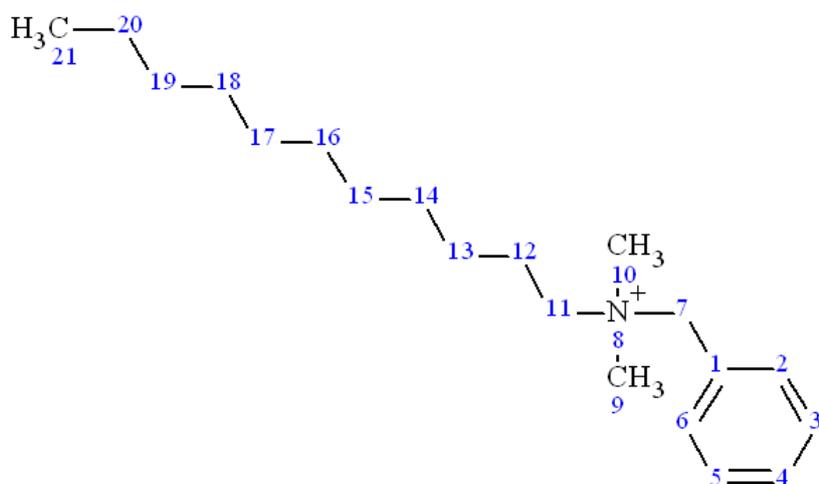


Figure III. 26 : Numérotation des protons du biocide B

Le spectre RMN ^1H du biocide B et l'attribution des pics sont présentés dans la Figure III. 27.

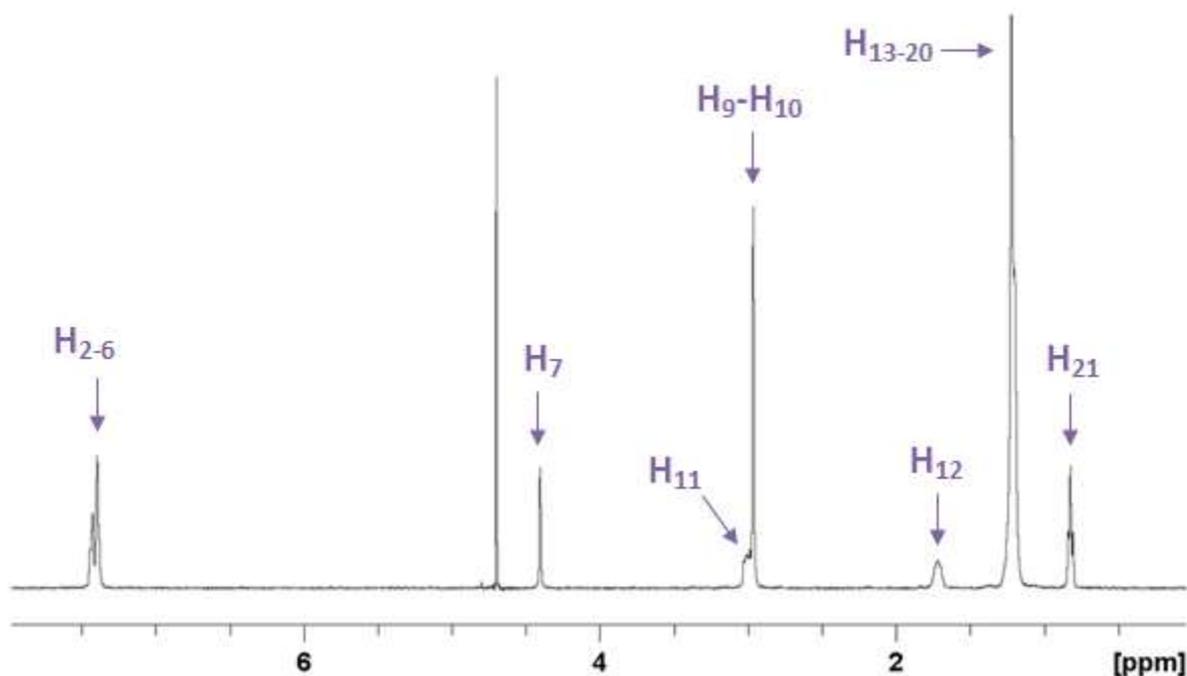


Figure III. 27 : Spectre RMN ^1H du biocide B dans le D_2O (Farias, et al. 2009)

Le spectre théorique du biocide B réalisé à partir de la molécule est présenté en annexes. Le spectre présente 2 zones caractéristiques de la molécule, autour de 7,5 ppm où le groupe phényle apparait et la zone 0,7-1,8 ppm correspondant à la chaîne aliphatique de la molécule.

3.1.2 Etude des complexes par RMN ROESY

Après avoir réalisé et analysé les spectres RMN ^1H de la βCD , de l'HP βCD , du polyBTCA-HP βCD et des biocides, la séquence ROESY de mélanges des 2 composés du complexe (cyclodextrine-biocide) a été réalisée dans le but de démontrer l'existence du complexe d'inclusion cyclodextrine/biocide. Si tel est le cas, la carte 2D du spectre ROESY devrait révéler des taches de corrélation entre les signaux des protons internes de la cyclodextrine et ceux des protons appartenant aux chaînes aliphatiques ou au groupe aromatique du biocide.

- Complexes CD/Biocide A

Les spectres ROESY des mélanges βCD /Biocide A et HP βCD /Biocide A sont présentés dans les figures suivantes.

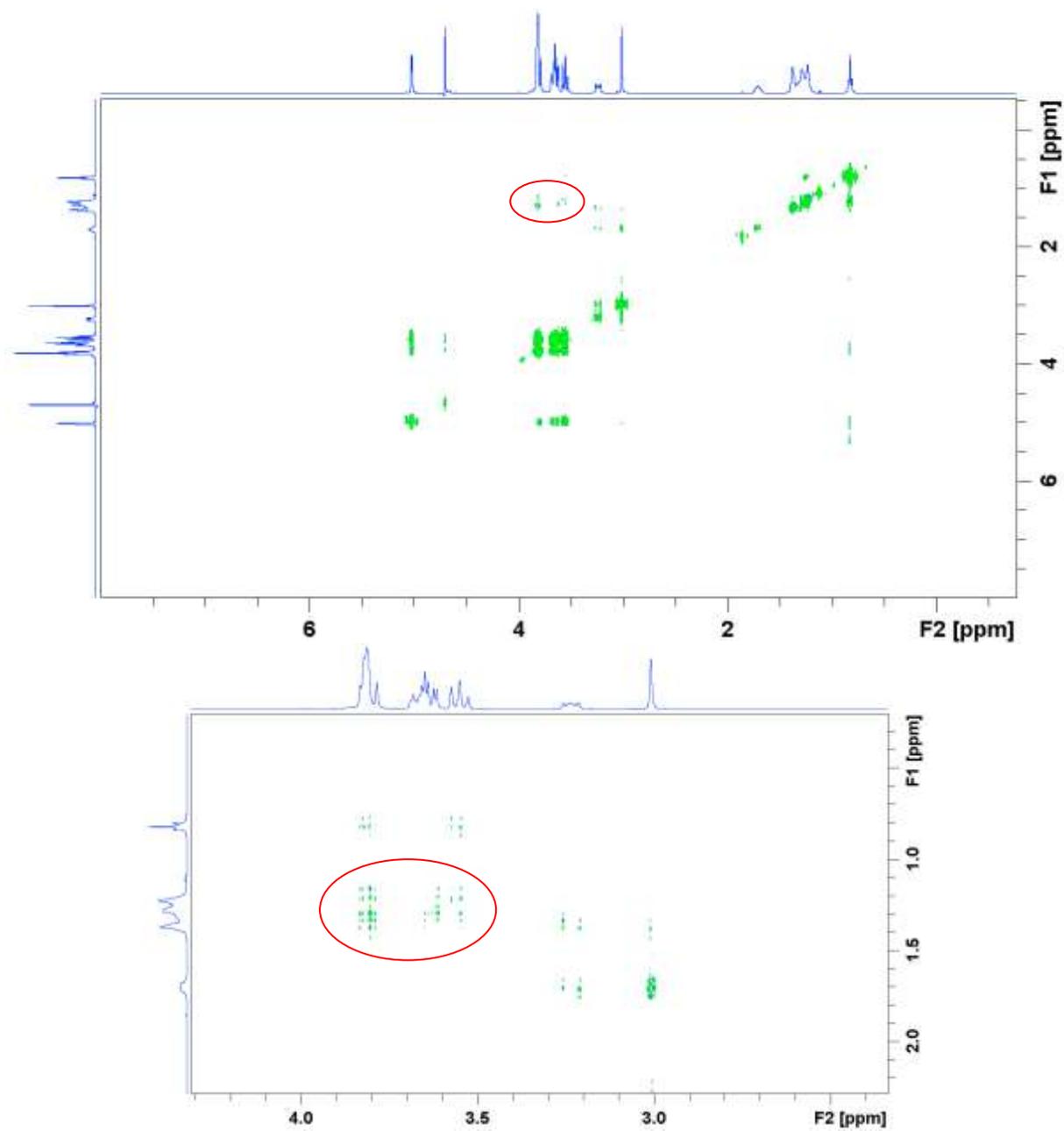


Figure III. 28 : Spectre Roesy d'un mélange équimolaire (2,5 mM) β CD-Biocide A dans D_2O

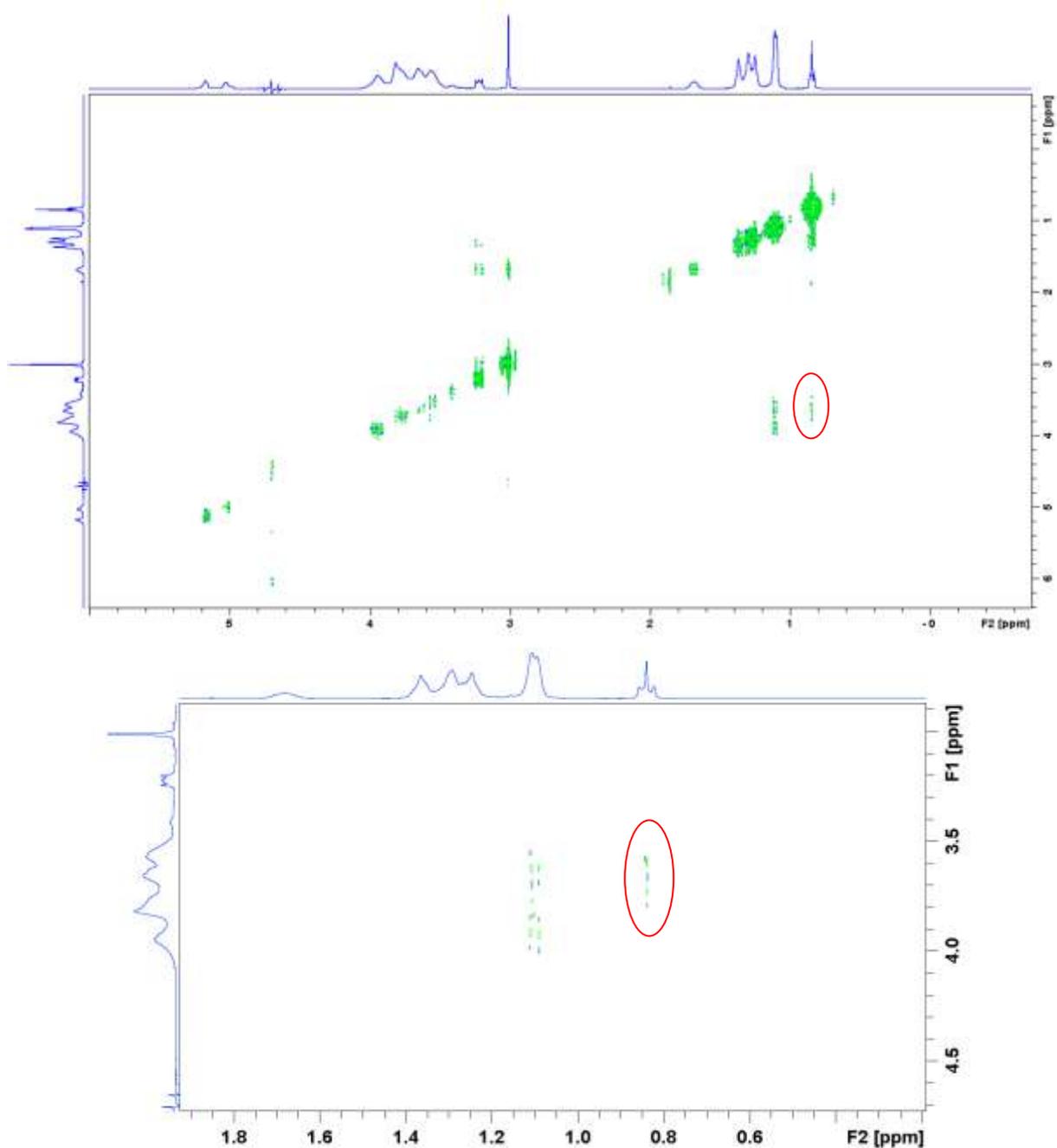


Figure III. 29 : Spectre Roesy d'un mélange équimolaire (2,5 mM) HPβCD-Biocide A dans D₂O

Sur les deux spectres, on observe des taches de corrélation prouvant qu'il y a des interactions entre la cyclodextrine et le biocide. Ces taches apparaissent entre les protons internes de la βCD (et de l'HPβCD à 3,8ppm) et les protons de la chaîne aliphatique du biocide A (0,8 et 1,2 ppm). L'inclusion se réalise entre la chaîne aliphatique du biocide A et l'intérieur de la cavité de la cyclodextrine. Il y a donc complexation entre la βCD (et l'HPβCD) et le biocide A.

- Complexes CD/Biocide B

Les spectres ROESY des mélanges β CD/Biocide B et HP β CD/Biocide B sont présentés dans les figures suivantes. Ces spectres ont été réalisés avec un rapport molaire CD/Biocide B de 2:1 afin de s'affranchir de l'éventuelle formation privilégiée de complexe avec un des deux groupes du biocide B (groupe phényle ou chaîne alkyle).

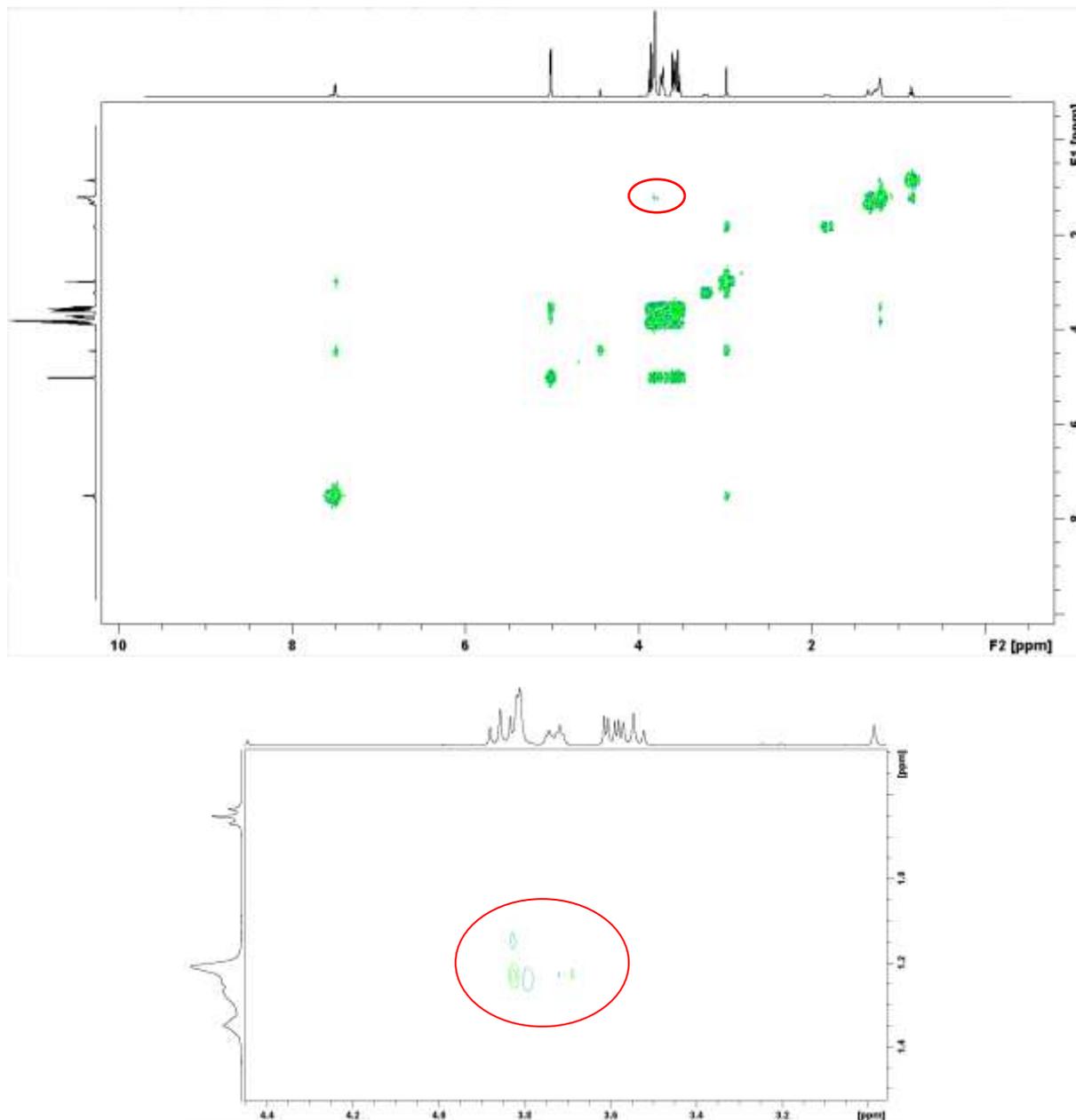


Figure III. 30 : Spectre Roesy d'un complexe β CD-Biocide B (5 mM-2,5 mM) dans D_2O

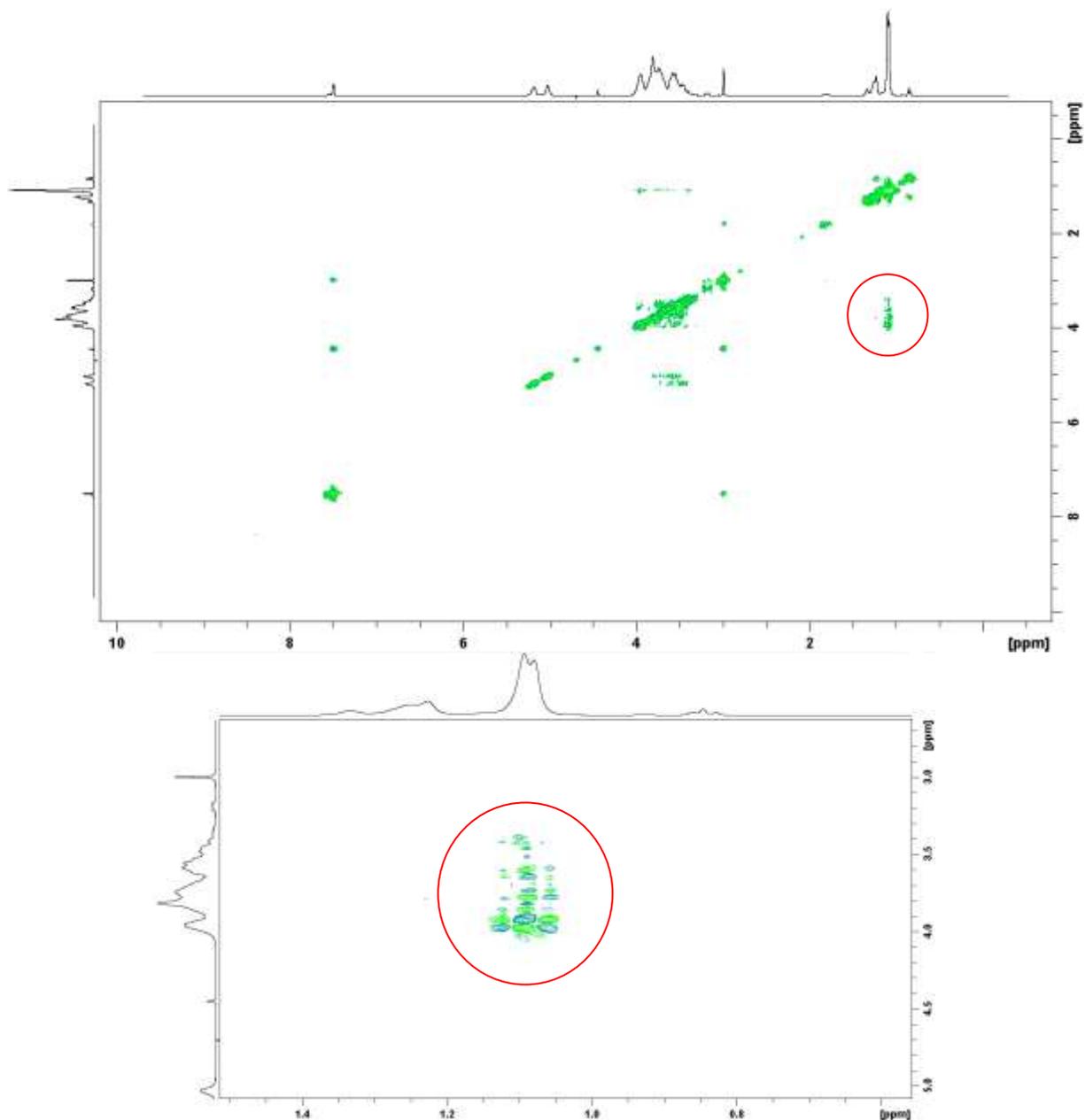


Figure III. 31 : Spectre Roesy d'un complexe HPβCD-Biocide B (5 mM-2,5 mM) dans D₂O

Sur les 2 spectres, des taches de corrélation apparaissent entre les protons internes de la cyclodextrine (βCD et HPβCD ; 3,8 ppm) et les protons de la chaîne alkyle du biocide B (1,2 ppm), démontrant une inclusion de la chaîne du biocide dans les cyclodextrines.

En revanche aucune tache de corrélation n'est observée entre la cyclodextrine et les protons du groupe phényle du biocide B (autour de 7,5ppm). Il n'est donc pas possible d'affirmer que le cycle aromatique peut également être inclus dans la cyclodextrine.

- Complexes polyBTCA-HP β CD/Biocide

Nous avons alors réalisé les séquences ROESY de mélanges équimolaires (polyBTCA-HP β CD)-biocide A (Figure III. 32) et (polyBTCA-HP β CD)-biocide B (Figure III. 33).

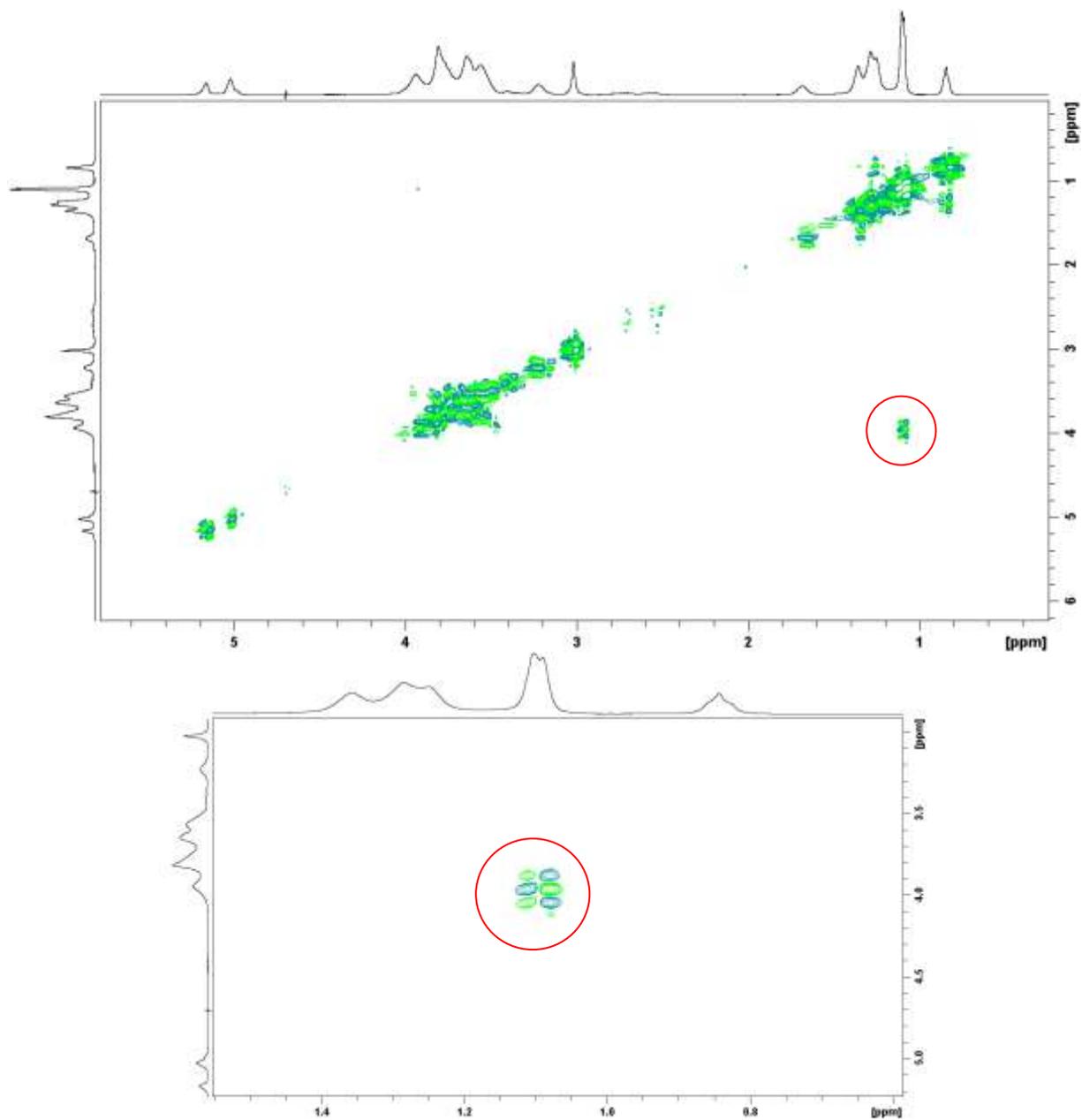


Figure III. 32 : Spectre Roesy d'un mélange équimolaire (10 mM) (polyBTCA-HP β CD)-Biocide A dans D₂O

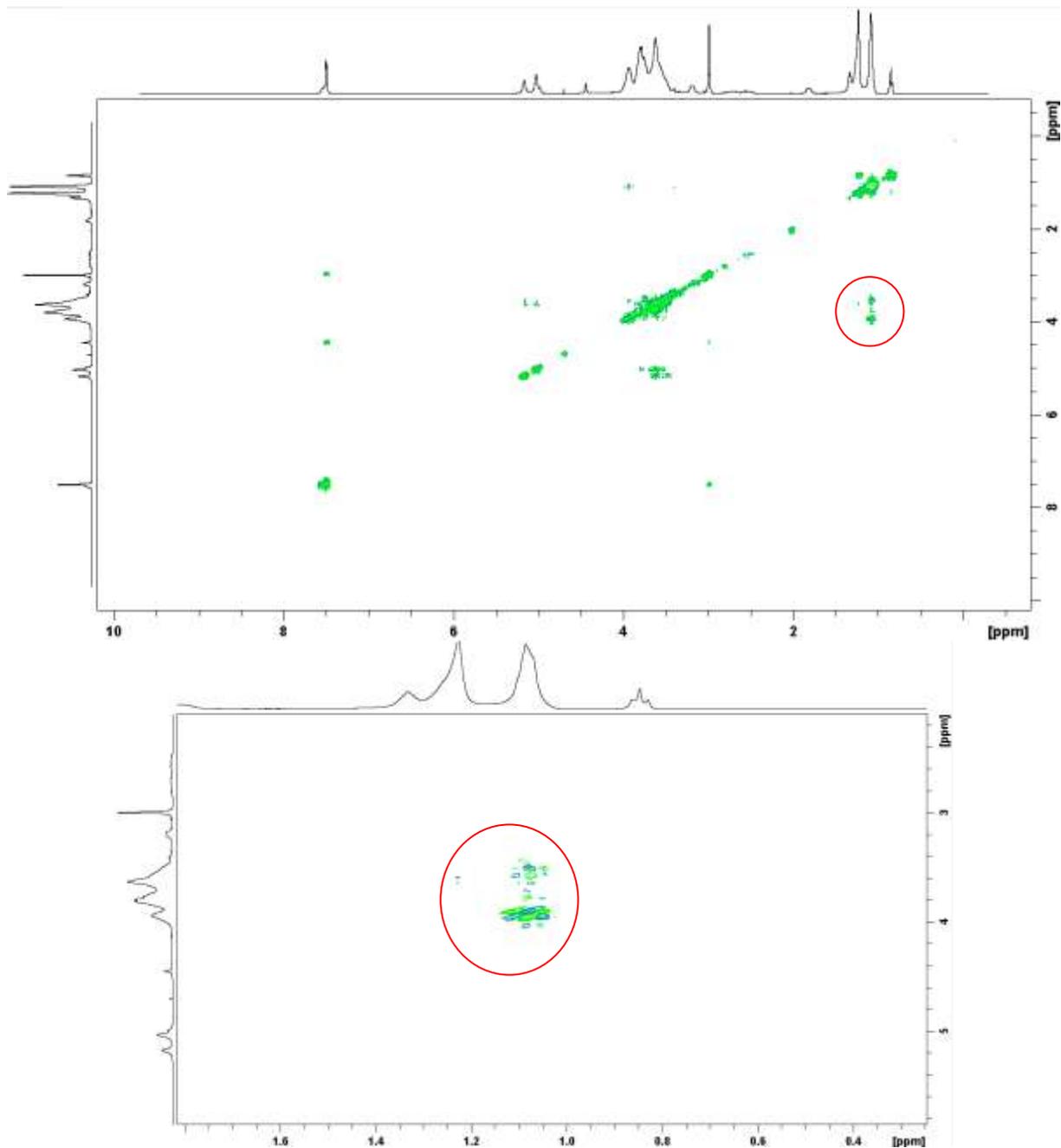


Figure III. 33 : Spectre Roesy d'un mélange équimolaire (10 mM) (polyBTCA-HPβCD)-Biocide B dans D₂O

Sur les deux spectres, nous pouvons observer des taches de corrélation entre les protons internes de l'HPβCD polymérisée (3,8 ppm) et les protons des chaînes aliphatiques des deux biocides (1,2 ppm environ). Ceci confirme l'inclusion des chaînes aliphatiques des biocides observées dans le cas des cyclodextrines non polymérisées.

Avec le biocide B, on n'observe aucune tache de corrélation entre les protons internes de la cyclodextrine polymérisée et les protons du groupe phényle du biocide qui prouveraient une inclusion du groupe aromatique.

Le comportement des 2 biocides avec le polymère de cyclodextrines confirme les résultats obtenus avec la β CD et l'HP β CD : il y a une complexation entre les cyclodextrines et les deux biocides. Dans les deux cas, on observe une inclusion des chaînes alkyles des biocides dans les cyclodextrines mais on n'observe pas d'inclusion du groupe aromatique du biocide B.

3.1.3 *Détermination de la stœchiométrie des complexes*

Une étude complémentaire des systèmes complexés a été réalisée afin de connaître le rapport stœchiométrique des complexes. Cette étude est réalisée selon la méthode des variations continues ou méthode de Job (Bakkour 2005).

Cette méthode est basée sur l'étude des déplacements des pics des protons internes de la cyclodextrine. Dans notre cas, le spectre du polyBTCA-HP β CD et celui de l'HP β CD ne permettent pas de suivre précisément leur évolution à cause de leur mauvaise résolution (les variations des déplacements chimiques avec l'HP β CD dans le cadre de cette étude sont présentées en annexes 3 et 4). Cette étude a donc été réalisée uniquement avec la β CD.

Les variations de déplacements chimiques des protons H₃ et H₅ de la β CD et des protons de la chaîne aliphatique du biocide A sont présentées dans la Figure III. 34.

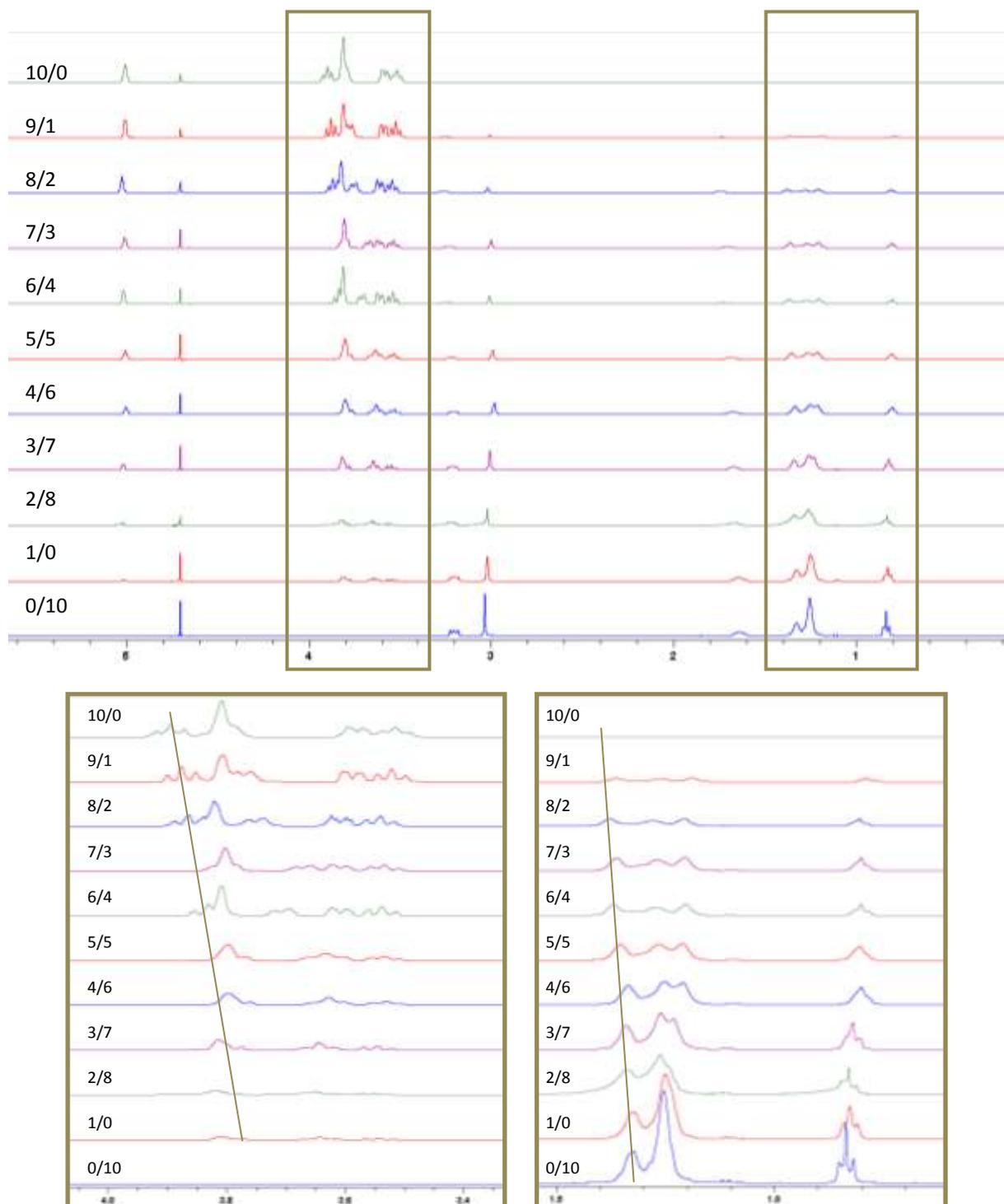


Figure III. 34 : Variation de déplacements chimiques des protons H₃ et H₅ de la βCD ainsi que ceux de la chaîne aliphatique du biocide A selon le rapport [βCD] / [Biocide A] (concentration totale 5 mM)

Les variations de déplacements chimiques des protons H₃ et H₅ de la βCD et des protons de la chaîne aliphatique du biocide B sont présentées dans la Figure III. 35.

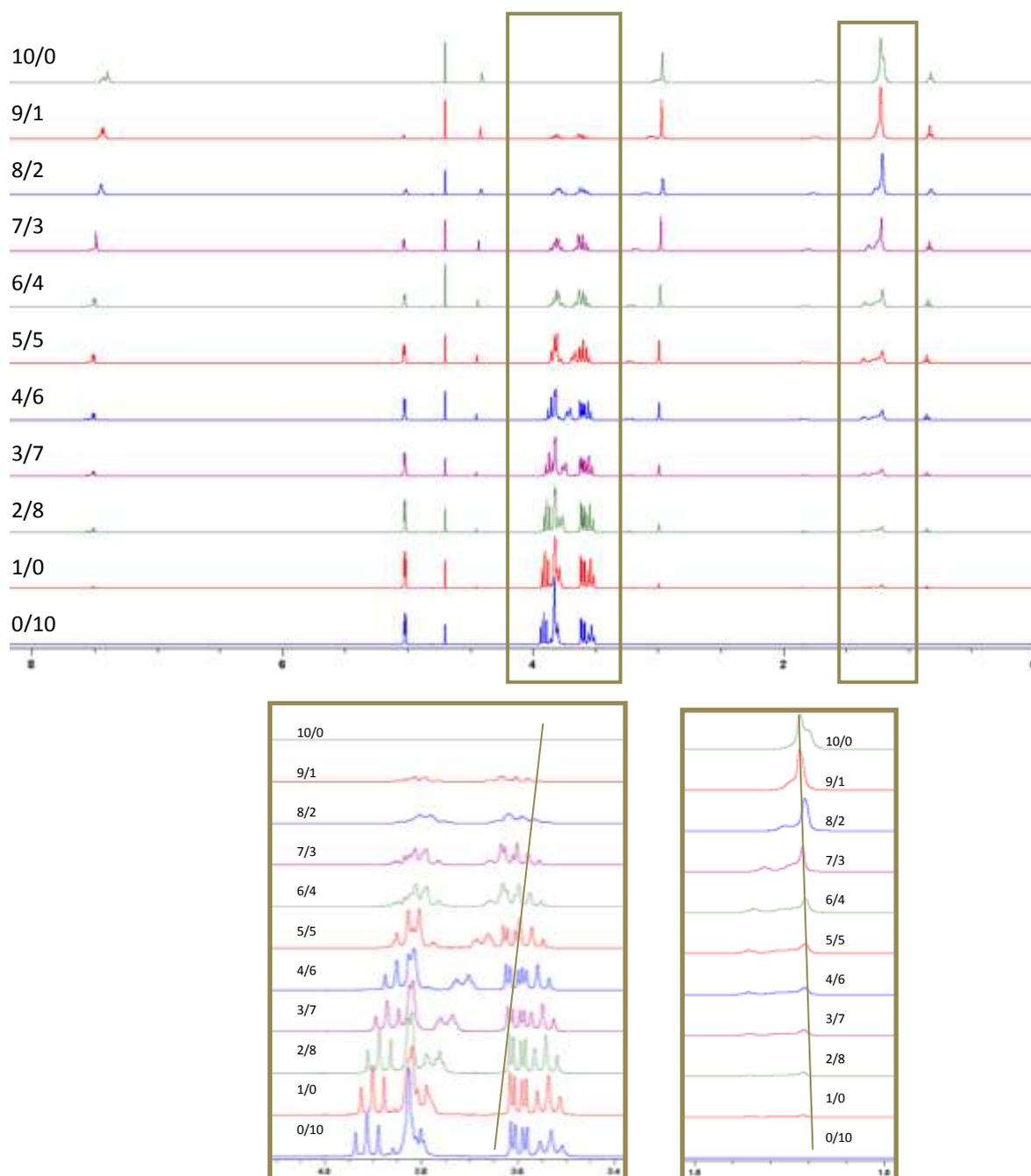


Figure III. 35 : Variation de déplacements chimiques des protons H₃ et H₅ de la βCD ainsi que des protons du biocide selon le rapport [βCD] / [Biocide B] (concentration totale 5 mM)

Avec les deux biocides, on remarque des déplacements chimiques des protons H₃ et H₅ internes de la cyclodextrine, et des protons caractéristiques des biocides (protons H₆₋₁₆ du biocide A et H₁₃₋₂₀ du biocide B à 1,2 ppm).

À partir des déplacements des signaux des protons internes de la cyclodextrine, nous avons pu tracer les courbes de Job. Ces courbes basées sur le suivi du déplacement des protons H₃ de la βCD sont présentées dans la Figure III. 36. L'exploitation des déplacements des signaux

des protons des chaînes alkyles des biocides ne permet pas d'obtenir des courbes de Job « en cloche » qui nous permettrait de déduire un rapport stœchiométrique.

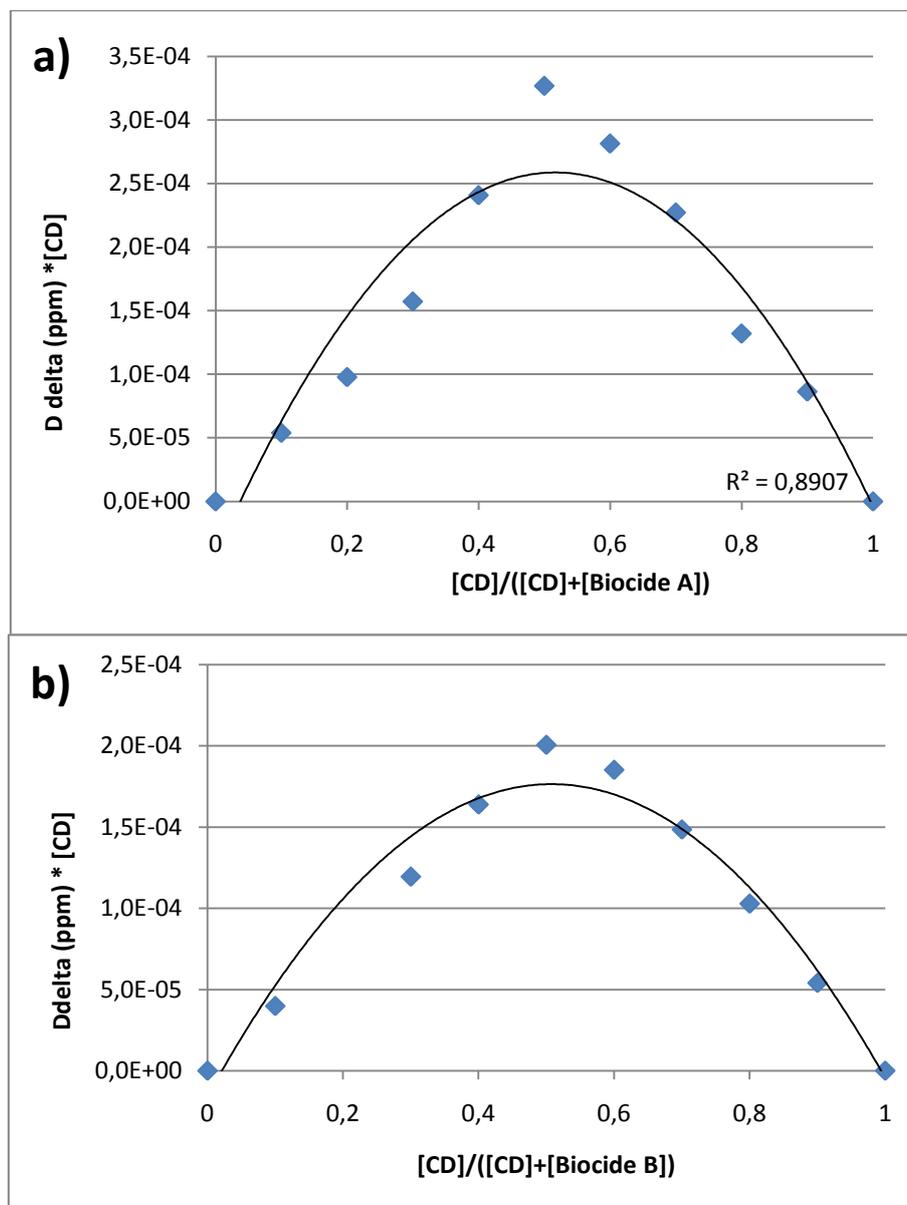


Figure III. 36 : Diagramme de Job de mélanges a) β CD/Biocide A et b) β CD/Biocide B

La Figure III. 36 montre des courbes centrées sur 0,5 pour les deux biocides. D'après la méthode de Job, on peut donc conclure que le complexe privilégié entre la molécule biocide A et la β CD est un complexe 1:1, de même que pour le complexe β CD/Biocide B.

D'après les observations des spectres Roesy et l'étude de la stœchiométrie, nous pouvons donc proposer deux modèles de formation de complexes β CD/Biocide A 1:1 (Figure III. 37).

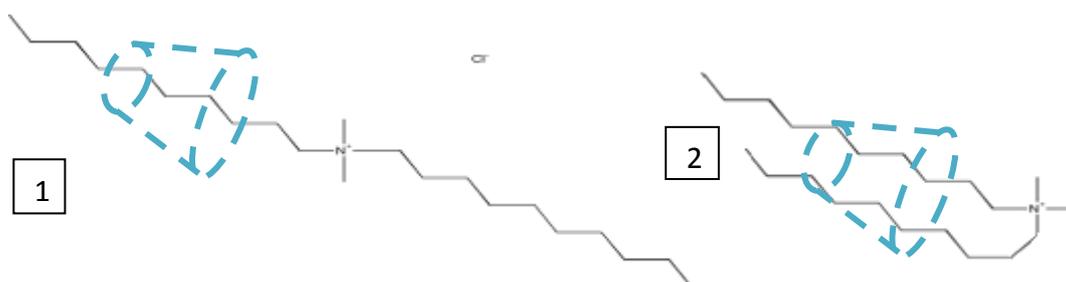


Figure III. 37 : Modèles de complexes 1:1 entre la β CD et le biocide A

Les spectres RMN ^1H de mélanges β CD/Biocide A montrent un signal correspondant à la chaîne aliphatique (Figure III. 34). Dans le cas d'un complexe selon le modèle 1, deux signaux devraient apparaître, celui de la chaîne aliphatique incluse et celui de la chaîne aliphatique non incluse dans le cas d'une forte stabilité du complexe. Par contre, si la stabilité du complexe était moindre, seul un signal moyen apparaîtrait, intermédiaire entre la forme complexée et la forme libre.

Avec le modèle 2, les deux chaînes incluses présentent le même signal.

Le modèle 2 est privilégié. Ce modèle est en accord avec les travaux de Leclerc (Leclercq, et al. 2007) *et al.* (basé sur les calculs de variations d'enthalpie).

Dans le cas du biocide B, deux modèles de complexes 1:1 auraient pu être proposés de façon préalable.

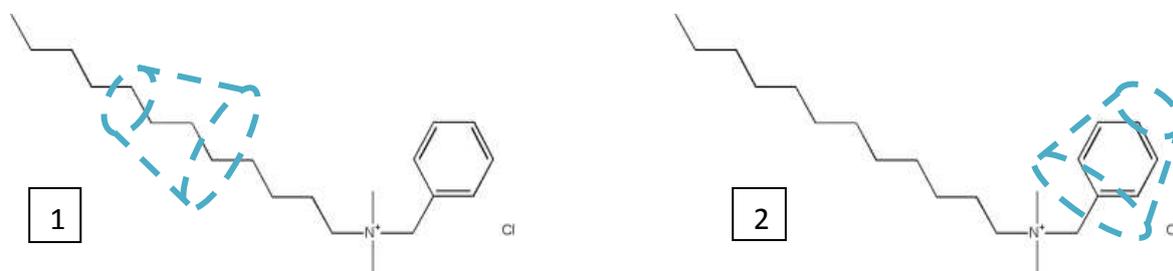


Figure III. 38 : Modèles de complexes 1:1 entre la β CD et le biocide B

Or nous avons vu précédemment (spectres ROESY) que le modèle 2 pouvait être rejeté. La complexation entre une cyclodextrine et le biocide B est donc réalisée selon le modèle 1.

3.1.4 Mesure de la constante de complexation

Après avoir mis en évidence l'existence de complexes 1:1 entre la β CD et les deux biocides, nous avons évalué les constantes d'association des complexes selon la méthode de Scott (voir partie II. 3.3.)

La Figure III. 39 présente la droite de Scott pour les complexes β CD/biocide A, HP β CD/biocide A, β CD/biocide B et HP β CD/biocide B.

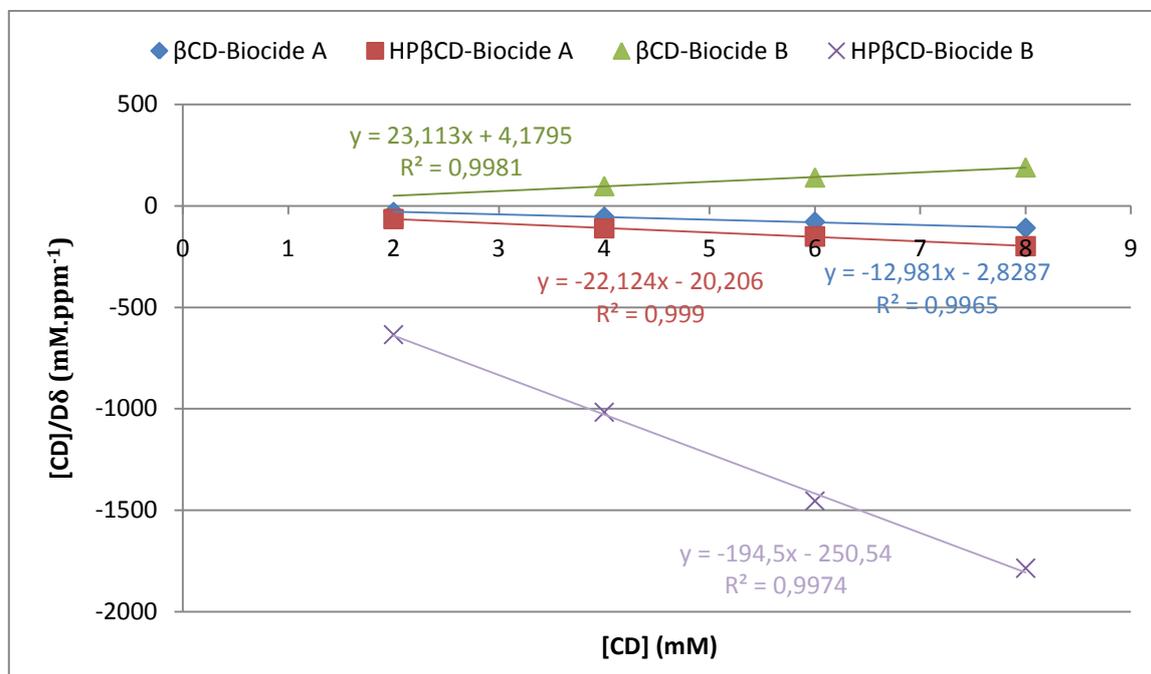


Figure III. 39 : Courbes de Scott des complexes β CD/biocide A, HP β CD/biocide A, β CD/biocide B et HP β CD/biocide B dans le D₂O

Les constantes de complexation obtenues à partir des équations des droites sont présentées dans le Tableau III. 7.

Tableau III. 7 : Constantes d'association des complexes β CD/biocide B et HP β CD/biocide B

	β CD	HP β CD
Biocide A	$K_a=4589M^{-1}$	$K_a=1095M^{-1}$
Biocide B	$K_a=5530M^{-1}$	$K_a=1404M^{-1}$

Pour les deux biocides, la constante est environ 4 fois plus grande avec la β CD qu'avec l'HP β CD.

Les constantes d'association obtenues avec les deux cyclodextrines sont légèrement plus importantes avec le biocide B qu'avec le biocide A.

3.1.5 Conclusion

Nous avons donc montré que les cyclodextrines (β CD, HP β CD) et le polyBTCA-HP β CD forment des complexes d'inclusion avec les chaînes alkyles des deux biocides (complexes β CD-Biocide A et β CD-Biocide B de stœchiométrie 1:1).

Les constantes de complexation des complexes entre les cyclodextrines (β CD et l'HP β CD) et les biocides ont été mesurées. Ces constantes sont légèrement supérieures pour le biocide B par rapport au biocide A. De plus, les constantes de complexation sont 4 fois plus importantes avec la β CD qu'avec l'HP β CD. Cependant, nous avons utilisé l'HP β CD car elle permet travailler à des températures de fonctionnalisation inférieures à la β CD (Blanchemain, Marcon-Bachary, et al. 2007). Dans le cas du polypropylène, ce paramètre est critique, vu sa faible température de fusion. Par contre, avec d'autres fibres (PET, PA), il aurait été possible d'utiliser la β CD.

3.2 Etude des paramètres d'activation des nontissés par les biocides

Après avoir montré la formation de complexes d'inclusion en milieu liquide, nous avons imprégné les nontissés fonctionnalisés par les cyclodextrines afin de piéger les biocides sur le textile.

Avant de quantifier le biocide solidement fixé sur les nontissés, nous avons mis au point un protocole de rinçage des échantillons pour être certains d'éliminer le biocide en excès dans les eaux de rinçage successives. Dans un second temps, la quantité de biocide effectivement fixée a été mesurée en fonction de la concentration de la solution de biocide. Nous avons ensuite fait une étude de la cinétique d'adsorption du biocide par les textiles puis établi la relation existant entre le taux de fonctionnalisation du textile et la quantité de biocide retenue par celui-ci.

3.2.1 Tenue du biocide au rinçage

Les contraintes liées à l'application des masques respiratoires (risques d'inhalation, irritation cutanée) nécessitent que les molécules biocides piégées par les textiles fonctionnalisés et activés ne puissent pas être libérées. En effet, la viabilité cellulaire (Figure III. 14) montre que les deux biocides utilisés sont toxiques dès 25 mg/L.

Des essais de rinçage ont été réalisés sur des échantillons de M30-CD=30%wt. Une série témoin d'échantillons vierges M30 a également été préparée. Ces échantillons ont ensuite été imprégnés par les biocides A et B à 10% d'actif en solution pendant 1 minute selon le protocole décrit dans le paragraphe II. 2.2.

Des pastilles de 10 mm de diamètre ont été découpées à l'emporte-pièce dans ces échantillons et ont ensuite subi des rinçages successifs de 1 minute dans 10 mL d'eau distillée, à température ambiante. Les eaux de rinçage ont été dosées par CPG et HPLC respectivement pour les biocides A et B.

La Figure III. 40 présente les résultats de dosage obtenus pour chacun des biocides.

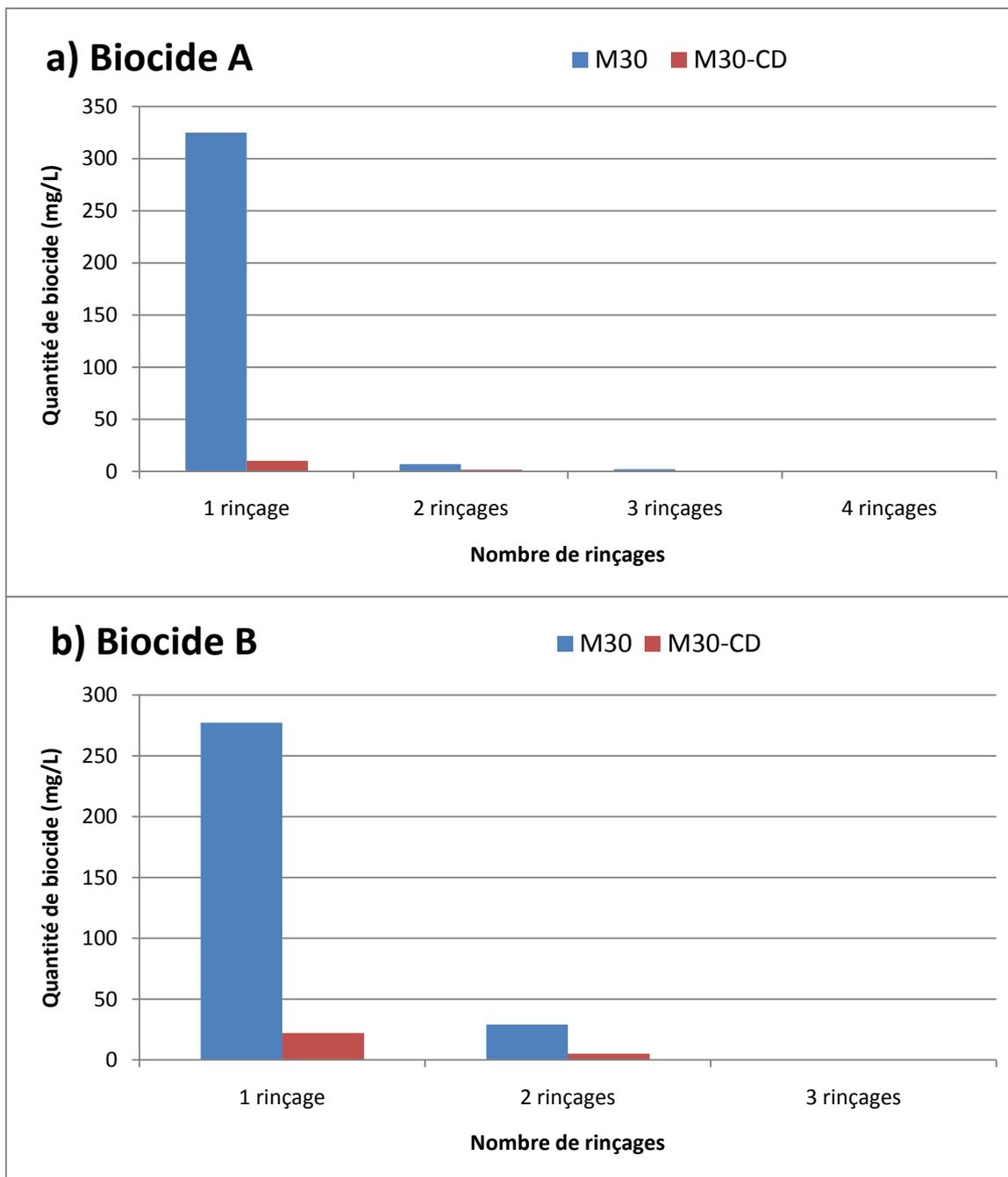


Figure III. 40 : Quantité de biocide libéré dans l'eau de rinçage (10 mL) par une pastille de 10 mm de diamètre de M30 vierge ou CD = 30%wt, activé par a) A(10%/10min) et b) B(10%/10 min)

Avec les deux biocides, on observe que pour les échantillons vierges une grande quantité de biocide (supérieure à 250 mg/L) est libérée au cours du premier rinçage, puis des quantités très faibles (20 mg/L) au cours des rinçages suivants. On peut penser que la majorité du biocide imprégné est libéré au cours du premier rinçage et donc que le nontissé ne retient pas de biocide. Avec les échantillons fonctionnalisés par les cyclodextrines, la quantité de biocide libérée au cours du premier rinçage est relativement faible (10 mg/L pour le biocide

A et moins de 30 mg/L pour le biocide B) et dès le 4^{ème} rinçage pour le biocide A et le 3^{ème} rinçage pour le biocide B, le biocide n'est plus détecté dans les eaux de rinçage. La quantité de biocide libérée au cours des rinçages est très inférieure lorsque le nontissé est fonctionnalisé.

On peut donc penser que le revêtement de cyclodextrines permet de capter le biocide et de le piéger sur le nontissé, alors que le biocide adsorbé est libéré dès le premier rinçage pour un nontissé vierge.

Dans la suite de l'étude, les échantillons activés seront rincés dans les conditions définies à partir de ces résultats de dosage afin de limiter la libération de molécules biocides sur les nontissés utilisés :

- 4 rinçages successifs d'1 minute à 37°C sous agitation dans l'eau distillée pour le biocide A
- 3 rinçages successifs d'1 minute à 37°C sous agitation dans l'eau distillée pour le biocide B.

3.2.2 *Influence de la concentration de la solution d'imprégnation*

L'influence de la concentration de la solution d'imprégnation utilisée pour l'activation biocide a été évaluée. La finalité de notre projet étant une production industrielle, la quantité de biocide utilisé est un paramètre primordial afin de contenir au maximum les coûts de production.

Dans un premier temps, la quantité de biocide piégé sur des nontissés M20-CD=5%wt activés a été dosée. Cette activation a été réalisée par imprégnation pendant une minute dans des solutions dont la concentration en biocide A variait entre 0,1 et 10% puis les échantillons ont été rincés pour éliminer l'excédent de biocide dans les conditions définies précédemment (II. 3.2.1).

Le dosage par CPG de la solution de désorption obtenue par hydrolyse dans la soude (protocole décrit dans le paragraphe II. 2.3) nous permet de connaître la quantité de biocide piégé par le nontissé (Figure III. 41).

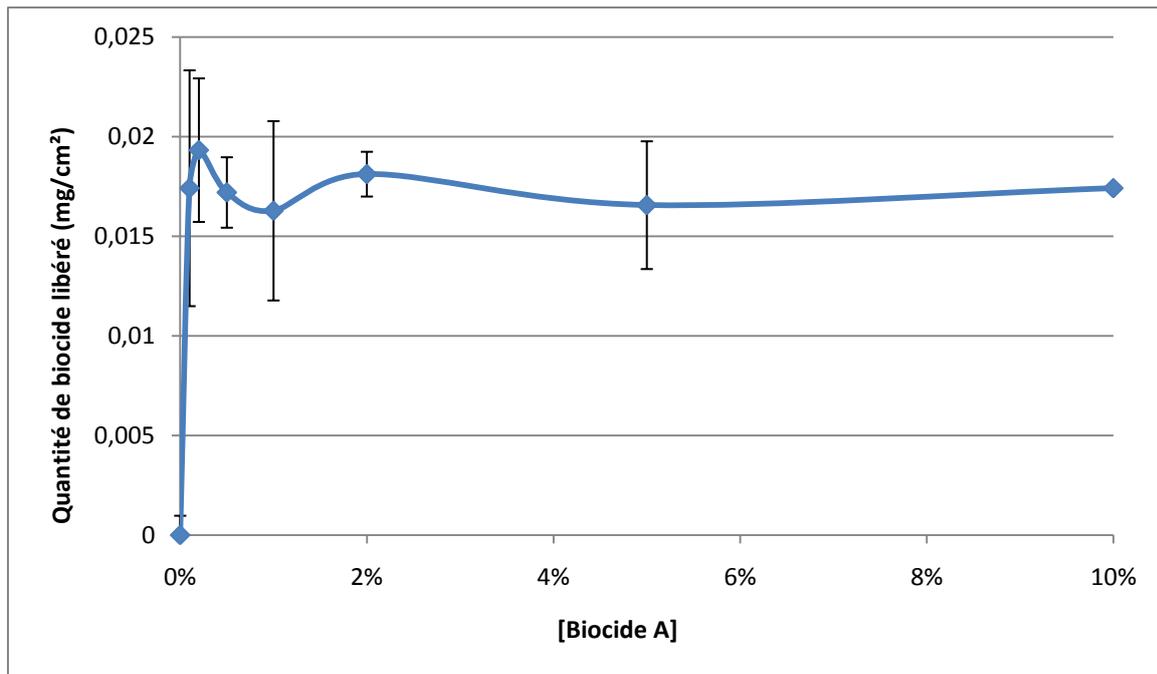


Figure III. 41 : Quantité de biocide fixé sur M20-CD=5%wt en fonction de la concentration en biocide A de la solution d'imprégnation (comprise en 0,1 et 10%)

On observe que l'augmentation de concentration de la solution d'imprégnation jusque 10% n'a pas d'influence sur la quantité de biocide piégé sur le nontissé. Le M20-CD est saturé en biocide dès que celui-ci est imprégné par la solution la plus diluée (0,1%).

On observe que pour les deux concentrations extrêmes de solution d'imprégnation étudiées (0,1% et 10%), la quantité de biocide fixée sur le support est du même ordre.

3.2.3 Cinétique d'adsorption des biocides

L'influence du temps de contact entre le textile et la solution biocide pendant l'étape d'imprégnation a été étudiée. La Figure III. 42 présente la quantité de biocide A (dosée par la méthode présentée dans la partie II. 2.3) fixé pour des temps d'imprégnation entre 10 secondes et 2 minutes sur M20-CD5%wt. La concentration de la solution d'imprégnation est fixée à 0,2%.

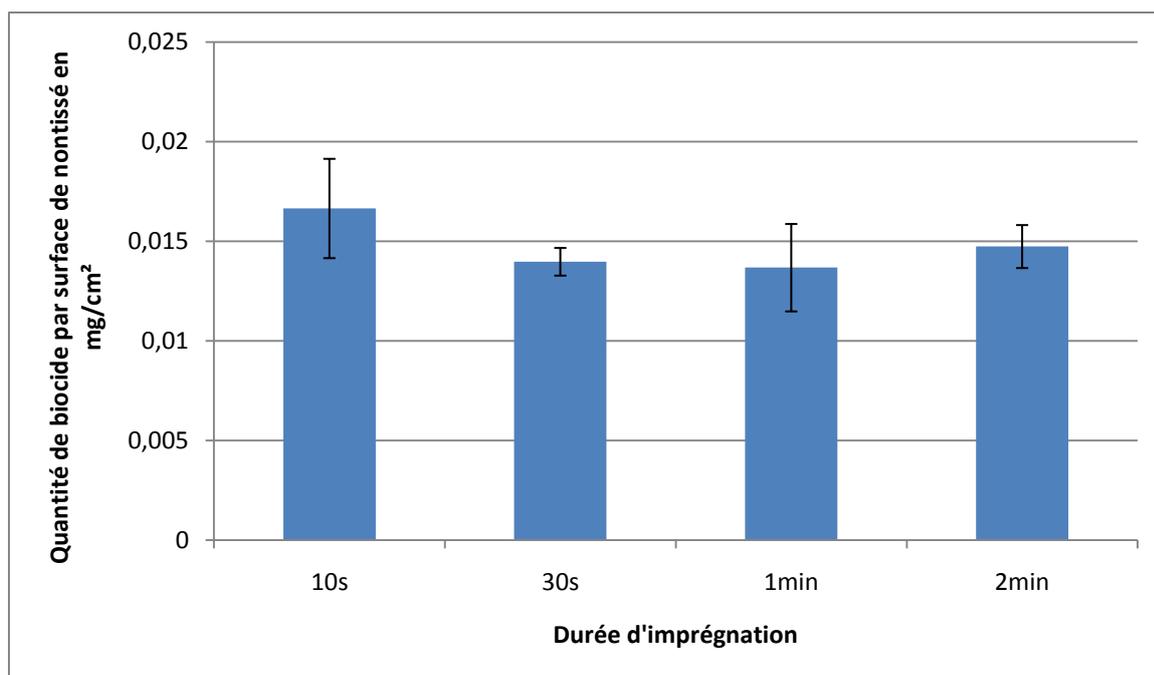


Figure III. 42 : Quantité de biocide A par surface de nontissé M20-CD5%wt (en g/cm²) pour différentes durées d'imprégnation d'une solution à 0,2%

On n'observe pas de différence significative entre des durées d'imprégnation de 10 secondes et 2 minutes.

Un temps d'imprégnation très court de 10 secondes permet de saturer le nontissé. Pour l'industrialisation, une imprégnation en continu par foulardage est donc envisageable.

Pour notre étude, la durée d'imprégnation est fixée à 1 minute pour avoir une bonne reproductibilité.

3.3 Influence du taux de fonctionnalisation sur la quantité de biocide fixée

Des échantillons fonctionnalisés par les cyclodextrines à différents taux de fonctionnalisation (entre 2% et 15%) ont été activés par les deux biocides. La quantité de biocide piégé a alors été dosée (protocole présenté dans la partie II. 2.3). Les résultats présentent la quantité de biocide piégé par unité de surface en fonction du taux de fonctionnalisation (Figure III. 43).

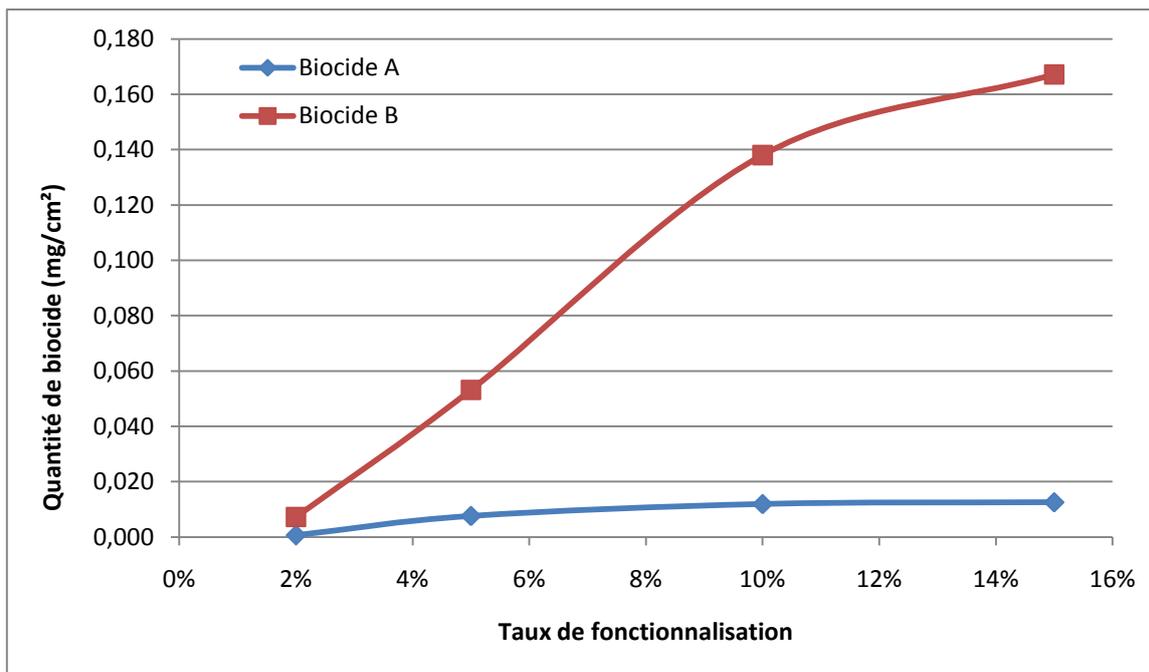


Figure III. 43 : Quantité de biocide (mg/cm²) en fonction du taux de fonctionnalisation sur M20-CD activés A(10%/1min) et B(10%/10min)

On observe une augmentation de la quantité de biocide A et B piégé sur le textile entre 2 et 10% de taux de fonctionnalisation. Avec le biocide A, on observe un palier à partir d'un taux de fonctionnalisation de 10%wt. Avec le biocide B, le palier n'est pas tout à fait atteint. On observe par ailleurs que la quantité maximale de biocide B piégé (0,17 mg/cm²) est très supérieure à la quantité maximale de biocide A (0,025 mg/cm²).

3.4 Conclusion

Les 2 biocides forment des complexes d'inclusion avec la β CD, l'HP β CD et le polyBTCA-HP β CD. Dans les deux cas, la chaîne aliphatique des biocides est incluse dans la cavité de la cyclodextrine. Nous avons montré que les complexes d'inclusion avec la β CD présentent une stœchiométrie 1:1. Les constantes de complexation mesurées montrent que la complexation est plus forte avec la β CD qu'avec l'HP β CD (constantes 4 fois plus grandes).

Après avoir montré la formation de complexes d'inclusion en milieu liquide, nous avons imprégné des nontissés fonctionnalisés par les cyclodextrines afin de piéger les biocides sur le textile.

Le revêtement de cyclodextrines permet de piéger les 2 molécules biocides.

4 ou 3 rinçages (respectivement pour le biocide A et le biocide B) permettent d'éliminer le biocide non fixé qui pourrait être libéré très rapidement et présenter une toxicité.

Les conditions d'imprégnation (durée et concentration de la solution) ont été étudiées. Une solution d'imprégnation 100 fois moins concentrée (0,1% contre 10%) permet de capter des quantités de biocides équivalentes. La concentration de 0,1% de biocide A dans la solution permet d'obtenir un bon compromis entre le coût de revient et la quantité de biocide fixé. Par ailleurs, la diminution de la concentration d'imprégnation permet de limiter les déchets de production, ce qui représente un intérêt écologique et économique (le traitement des rejets contenant des biocides étant complexe donc coûteux).

La quantité de biocide captée est maximale dès 10 secondes d'imprégnation. Pour notre étude, la durée d'imprégnation est fixée à 1 minute pour une bonne reproductibilité.

Le dosage du biocide piégé sur les nontissés a permis d'observer que cette quantité augmente en fonction du taux de fonctionnalisation. La quantité maximale (pour un taux de fonctionnalisation de 15%wt) de biocide B piégé (0,17 mg/cm²) est très supérieure à la quantité maximale de biocide A (0,025 mg/cm²).

4 Tests bactériologiques et virologiques

Après avoir montré qu'il était possible de capter les biocides sur des nontissés fonctionnalisés par les cyclodextrines, il est important d'évaluer l'activité microbiologique de ces échantillons.

Dans un premier temps, nous avons vérifié que les rinçages éliminaient les biocides non fixés sur les nontissés fonctionnalisés mais que ces derniers restaient actifs contre les bactéries. Dans un second temps nous avons étudié la résistance à l'eau des échantillons fonctionnalisés sur des durées de plusieurs heures, proches des durées d'utilisation des masques respiratoires. Nous avons ensuite étudié l'influence de la concentration de la solution d'activation sur l'activité bactéricide des nontissés. Enfin, nous avons évalué l'influence du taux de fonctionnalisation sur l'activité bactéricide et virucide des nontissés.

4.1 Résistance au rinçage

Nous avons montré précédemment que 4 ou 3 rinçages pour les biocides A et B respectivement permettent d'éliminer le surplus de biocide, qui n'est pas fixé sur le nontissé. Afin de vérifier que les nontissés restent actifs après ces rinçages, un test de Kirby-Bauer a été réalisé sur les pastilles soumises à plusieurs rinçages décrits dans la partie III.3.2.1.

Sur les photographies de la Figure III. 44 on observe la formation de halos d'inhibition sur *Staphylococcus aureus* autour des échantillons de M30 vierges et fonctionnalisés activés par le biocide B(10%,1min) ayant subi jusqu'à 8 rinçages.

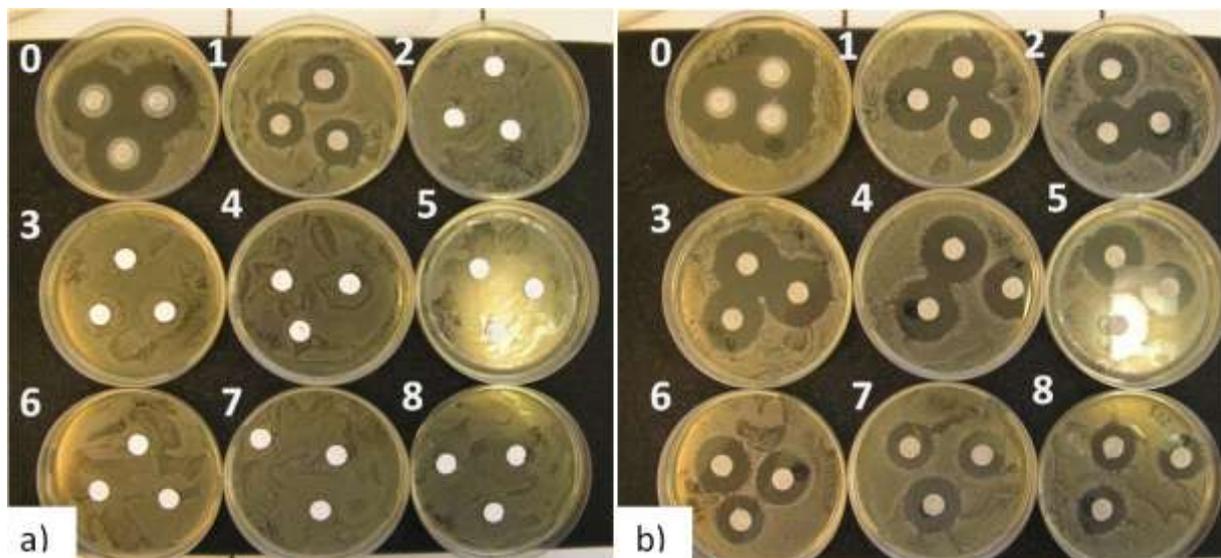


Figure III. 44 : Test de Kirby-Bauer sur *Staphylococcus aureus* sur des échantillons imprégnés par B(10%,1min) puis rincés jusqu'à 8 fois a) vierge et b) CD=30%wt

La Figure III. 45 présente le rayon du halo d'inhibition de ces pastilles.

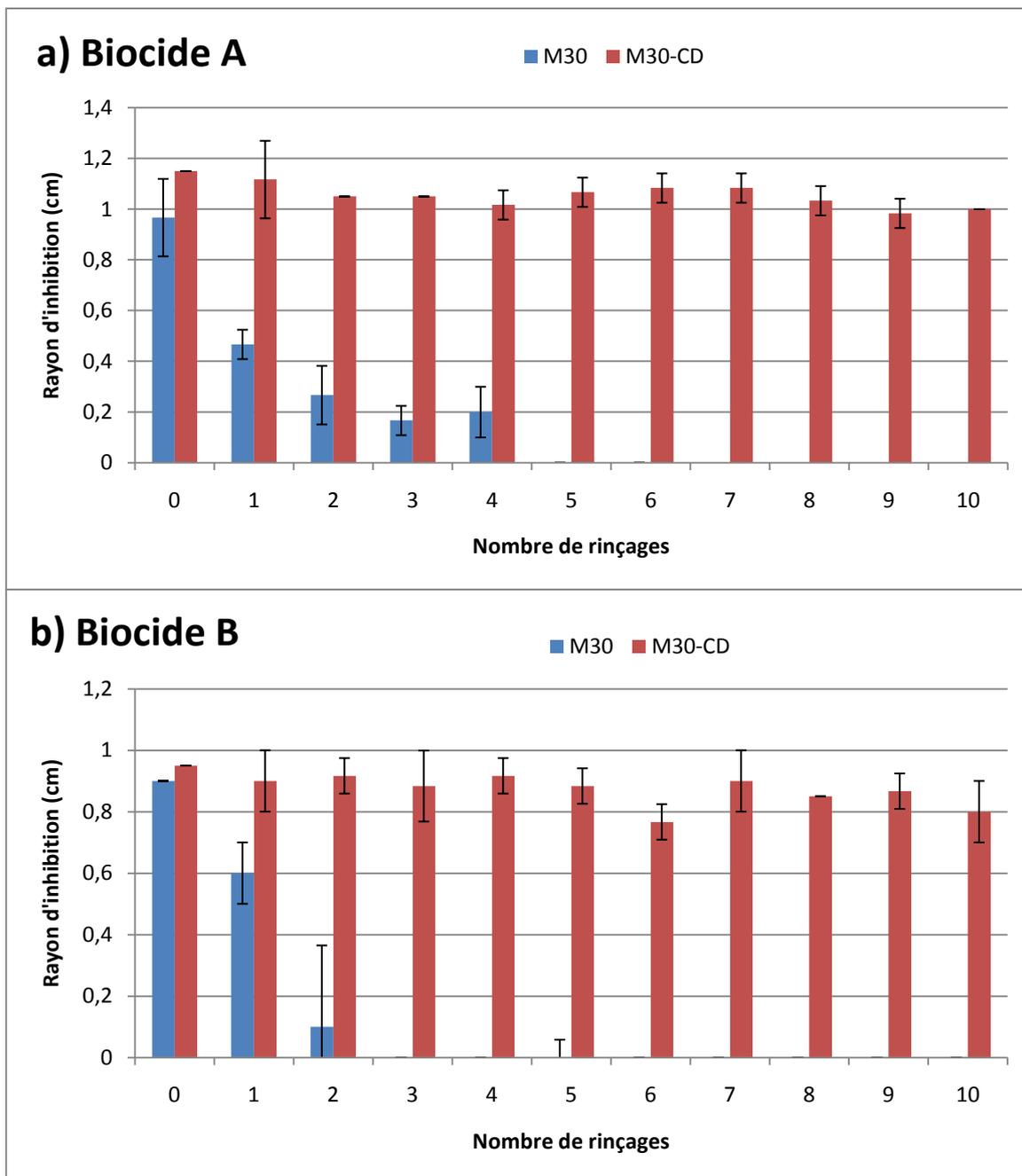


Figure III. 45 : Rayon d'inhibition (cm) pour des pastilles de 10 mm de diamètre sur *Staphylococcus aureus* après 24h d'incubation à 37°C, (vierges et CD=30%wt activés a) A(10%, 10 min) et b) B(10%, 10 min)) ayant subi jusqu'à 10 rinçages de 1 minute dans 10 mL d'eau distillée

Ces résultats confirment que les pastilles sans cyclodextrines perdent leur activité après plusieurs rinçages (aucune activité à partir du 5^{ème} et du 3^{ème} rinçage pour les biocides A et B respectivement). Les échantillons fonctionnalisés avec les cyclodextrines conservent leur activité biocide après 10 rinçages. Le biocide est donc toujours présent sur les nontissés fonctionnalisés par les cyclodextrines après 10 rinçages (le rayon d'inhibition est proche de celui observé après le premier rinçage).

On peut observer la différence de sensibilité entre la méthode analytique (partie III.3.2.1) qui ne permettait plus de détecter le biocide A au delà de 3 rinçage sur le M30 vierge alors que celui-ci présente quand même une activité biologique qui persiste jusque 4 rinçages. Par contre cette différence n'est pas observée pour le biocide B.

Ces résultats indiquent donc qu'il est possible d'éliminer le surplus de biocide par rinçages sans faire disparaître la totalité du biocide grâce au revêtement de cyclodextrines.

4.2 Résistance à l'immersion prolongée dans l'eau

Nous avons ensuite étudié la résistance des nontissés fonctionnalisés à l'eau pendant des durées d'immersion de plusieurs heures, de l'ordre des durées de porté d'un masque respiratoire. L'activité bactéricide de ces échantillons a ensuite été testée.

Des pastilles de 6 mm de diamètre (pour le test d'adhésion) ou 10 mm de diamètre (pour le test de Kirby-Bauer) de M20-CD=5%wt, activés par A(10%/1min) ont été préparées. Chaque pastille a été immergée dans 10 mL d'eau distillée pendant des durées variables, sous agitation à 37°C. Les résultats des tests d'adhésion sont présentés dans la Figure III. 46.

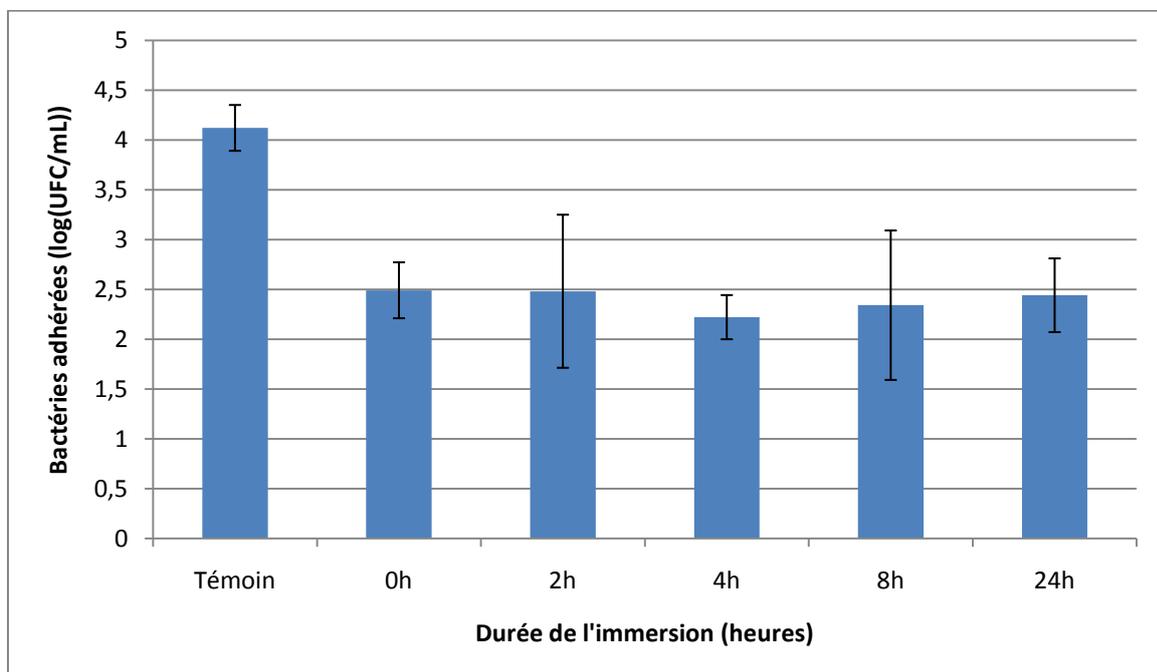


Figure III. 46 : Adhésion bactérienne (*Staphylococcus aureus*) (méthode par immersion) sur M20vierge (témoin) et M20-CD=5%wt, activés par A(10%/1min) immergés dans l'eau jusqu'à 24h

On observe que la réduction du nombre de bactéries ayant adhéré est du même ordre (1,5log) pour un M20-CD=5%wt sans immersion ou après plusieurs heures d'immersion dans l'eau (jusqu'à 24h). La quantité de biocide présente sur les échantillons est donc suffisante, après immersion plusieurs heures dans l'eau pour maintenir le niveau d'activité bactéricide.

Pour confirmer les résultats du test d'adhésion, un test de Kirby-Bauer a été réalisés sur des pastilles M20-CD=5%wt activées par A(10%/1min) immergés dans l'eau (10 mL) 0 à 6h (Figure III. 47).

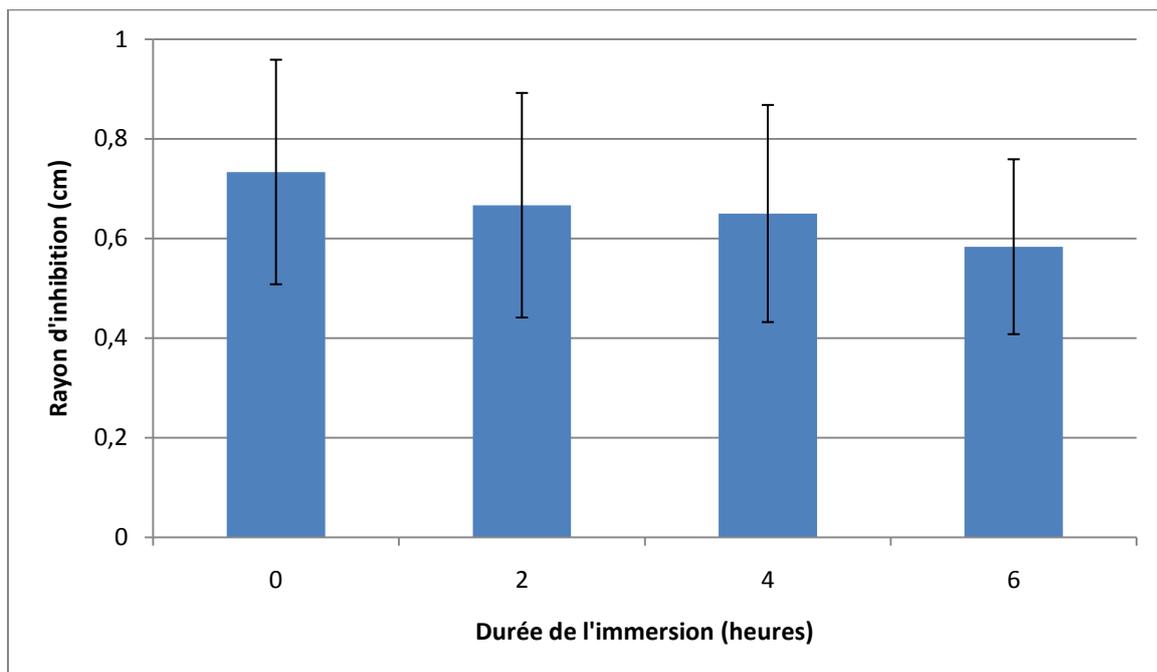


Figure III. 47 : Rayon d'inhibition (*Staphylococcus aureus*) sur gélose après 24h d'incubation pour des pastilles M20-CD=5%wt, activés A(10%/1min) après une immersion dans l'eau de 0 à 6 heures

On n'observe pas de diminution du rayon d'inhibition après immersion des échantillons dans l'eau jusque 6 heures ce qui permet de confirmer la persistance du biocide sur les échantillons après immersion dans l'eau.

Le biocide piégé grâce au polymère de cyclodextrines n'est donc pas totalement libéré par une immersion dans l'eau de plusieurs heures et reste présent en quantité suffisante pour assurer un maintien de l'activité biocide au cours du temps.

4.3 Influence de la concentration de la solution d'activation

Nous avons montré par dosage que la quantité de biocide piégé est la même pour des concentrations de solution d'imprégnation comprises entre 0,1% et 10% (III.3.2.2).

Afin de confirmer qu'il est possible de conférer aux nontissés la même activité bactéricide avec des concentrations de 0,2% et 10%, l'activité antimicrobienne sur *Staphylococcus aureus* (méthode par dépôt) de nontissés M20-CD-5%wt, activés par une solution de biocide A (A(10%/1min) d'une part et A(0,2%/1 min d'autre part) a été étudiée (Figure III. 48).

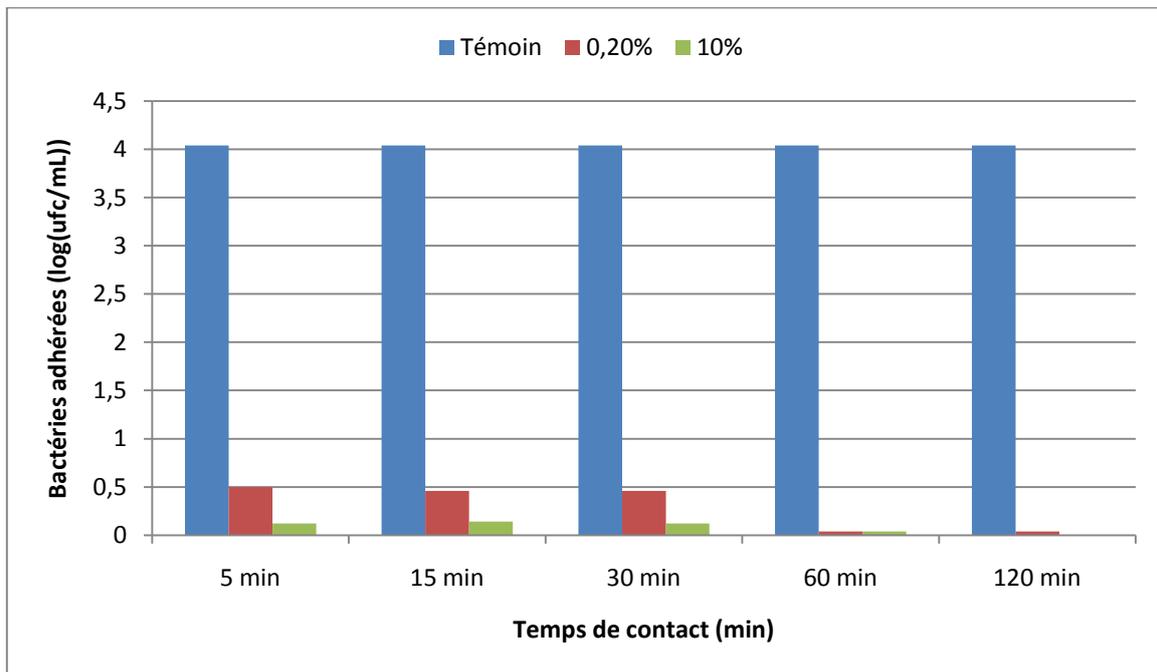


Figure III. 48 : Nombre de bactéries ayant adhéré (méthode par dépôt) à différents temps de contact sur M20 (témoin), M20-CD5% activés par A(0,2%/1min) et A(10%/1min)

On observe que pour les deux concentrations de solution d'imprégnation étudiées (0,2% et 10%), le nombre de bactéries ayant adhéré sur le support est très faible (<0,5 log) dès 5 minutes de contact entre le nontissé activé et la suspension bactérienne.

Il n'y a donc pas de différence significative d'activité entre les nontissés activés avec par 0,2% et 10% de biocide et leur activité est maximale dès 5 minutes de contact entre les bactéries et le nontissé.

4.4 Influence du taux de fonctionnalisation sur l'activité biocide

4.4.1 Activité bactéricide

L'influence du taux de fonctionnalisation sur l'activité antibactérienne des supports Meltblown a été testée en utilisant la méthode par immersion (partie II. 5.1.2). La bactérie utilisée est le *Staphylococcus aureus*.

La Figure III. 49 présente le nombre de bactéries ayant adhéré sur M20 à différents taux de fonctionnalisation, et activés ou non par les biocides (A(10%/1min) et B(10%/1min)).

Les écarts types importants observés sont dus à une hétérogénéité des échantillons qui est sensible sur les surfaces testées (disques de 6 mm de diamètre). Afin de s'en affranchir, 6 pastilles ont été testées pour chaque échantillon.

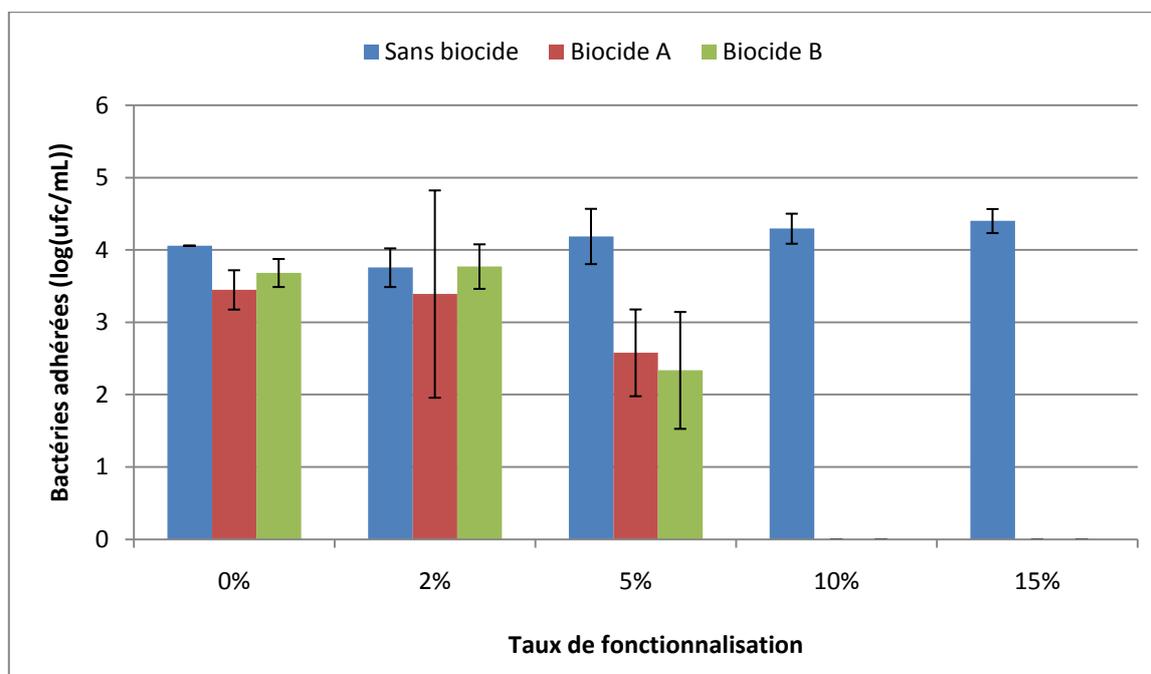


Figure III. 49 : Nombre de bactéries (*Staphylococcus Aureus*) ayant adhéré sur M20 à différents taux de cyclodextrines (0% à 15%) et activés A(10%/1min), B(10%/1min) ou sans biocide

Sans biocide, la quantité de bactéries ayant adhéré est importante (supérieur à 3,75 log), quel que soit le taux de cyclodextrines. La seule présence de cyclodextrines ne confère donc aucune activité biocide aux nontissés.

En revanche, pour les nontissés fonctionnalisés par les cyclodextrines, le nombre de bactéries ayant adhéré a significativement diminué. A partir de 5%wt de cyclodextrines, avec

les deux biocides, on observe une diminution du nombre de bactéries ayant adhéré (environ 1,5 log).

Avec 10%wt et 15%wt de cyclodextrines, pour les deux biocides, aucune bactérie n'a adhéré sur les échantillons activés (réduction de 4 log).

On peut donc conclure que l'activation biocide de nontissés fonctionnalisés par les cyclodextrines permet de diminuer l'adhésion des bactéries voire de l'empêcher pour des forts taux de cyclodextrines.

On remarque que le nombre de bactéries ayant adhéré est du même ordre pour les deux biocides. Or nous avons vu précédemment (III.3.3) que la quantité maximale de biocide B capté était 7 fois supérieure à la quantité maximale de biocide A capté (0,17 mg/cm² contre 0,025mg/cm²).

La CMI sur *Staphylococcus aureus* du biocide A (1 mg/L) est très inférieure (rapport 1/4) à celle du biocide B (3,9 mg/L) (voir Annexe 1).

On peut penser que la quantité supérieure de biocide B captée par le nontissé permet de compenser, en termes d'activité bactéricide du nontissé la plus faible activité du biocide B par rapport au biocide A.

4.4.2 *Activité virucide*

Des études de l'activité virucide (sur virus de *l'Herpes Simplex type I*) des textiles fonctionnalisés par les cyclodextrines puis activés par les deux biocides A et B ont été menées. Le test consiste à déposer un inoculum viral sur l'échantillon, puis à récupérer les virus dans un milieu de culture et le titrer (II. 5.2). Ces résultats sont présentés dans la Figure III. 50.

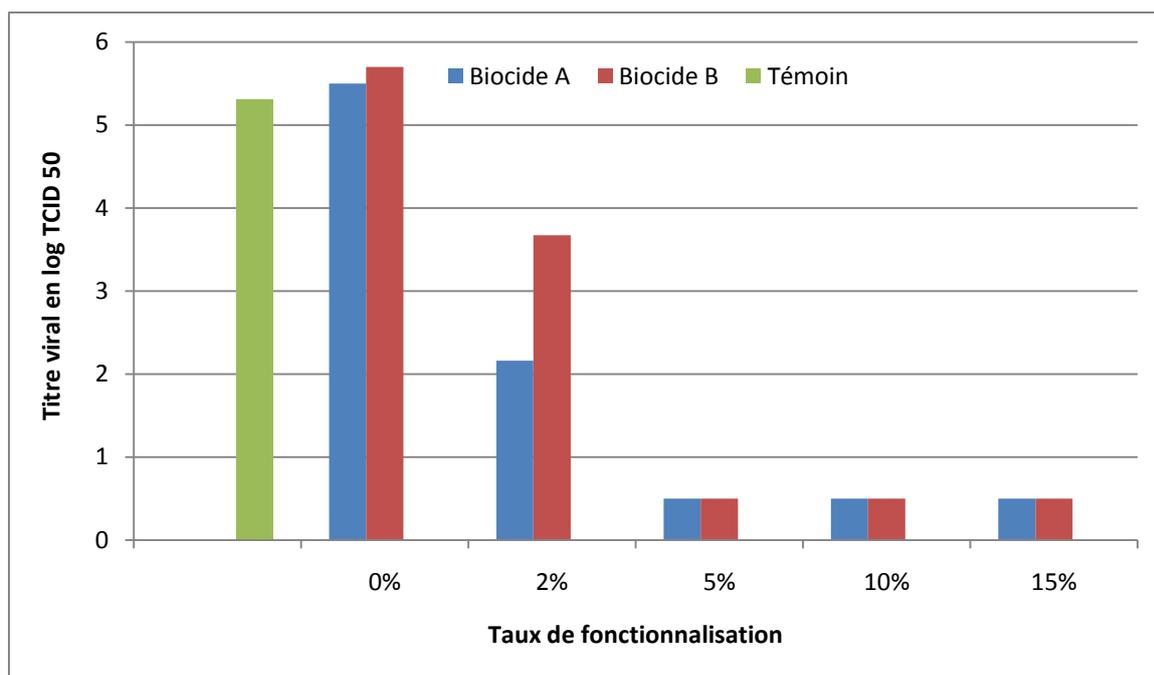


Figure III. 50 : Titre viral après 1 minute de contact en fonction du taux de fonctionnalisation sur M20 activés A(10%/10min), B(10%/10min) ou sans biocide

Les échantillons non fonctionnalisés par les cyclodextrines n'ont aucune activité virucide. Pour 5% de cyclodextrines et plus, le titre viral chute de 4,5 unités log. Ces résultats de virologie sont en accord avec les résultats de bactériologie. On remarque également, avec 2% de cyclodextrines que le biocide A permet d'obtenir une activité virucide supérieure au biocide B.

Il apparaît donc qu'un taux de 5%wt de cyclodextrines permet d'obtenir une activité virucide maximale.

4.5 Conclusion

La fonctionnalisation de nontissés Meltblown par les cyclodextrines permet de piéger les biocides et donc de leur conférer une activité biocide.

Le biocide non fixé peut être éliminé par rinçages (4 ou 3 rinçages d'une minute pour les biocides A et B respectivement). En revanche, après avoir éliminé ce surplus, l'activation des nontissés fonctionnalisés résiste à plusieurs heures d'immersion dans l'eau.

La concentration de la solution d'activation (entre 0,2% et 10%) n'a pas d'influence sur l'activité bactéricide des nontissés. Ce résultats confirme les résultats de dosage qui

montraient que la quantité de biocide piégé est du même ordre pour des concentrations de solution entre 0,1% et 10%.

L'augmentation du taux de cyclodextrines augmente l'activité bactéricide et virucide des nontissés. L'effet bactéricide maximal sur *Staphylococcus aureus* est observé à partir de 10%wt de cyclodextrines alors qu'à 5%wt de cyclodextrines, le nombre de bactéries a diminué mais certaines ont adhéré

L'activité virucide sur le virus de l'*Herpes Simplex* est présente dès 2%wt de cyclodextrines sur les nontissés. A partir de 5%wt de cyclodextrines, aucun virus n'a adhéré sur le nontissé.

Nous avons donc réussi à fonctionnaliser des nontissés pour les rendre biocides. Le taux de 5%wt de cyclodextrines est satisfaisant du point de vue de l'activité biocide. Il convient de vérifier par des caractérisations complémentaires, de filtration et de comportement mécanique qu'il pourra être utilisable pour fabriquer un masque respiratoire biocide.

5 Application à la filtration

5.1 Conséquence de l'ennoblissement sur les propriétés filtrantes

Les structures Meltblown en polypropylène ont été testées selon la norme EN 149 pour évaluer si la modification des structures filtrantes a une influence sur la pénétration des aérosols d'une part, et la résistance respiratoire d'autre part.

5.1.1 Influence de l'étape de fixation de la cyclodextrine

L'influence des propriétés de filtration a été étudiée sur des nontissés Meltblown de 20 et 30g/m². Des échantillons M20 et M30 ont été fonctionnalisés à des taux de fonctionnalisation compris entre 2% et 15% afin de tester l'influence du taux de cyclodextrines sur les propriétés de filtration.

- Pénétration des aérosols

La pénétration des aérosols représente le pourcentage de particules ayant traversé un filtre (II. 6.2).

Les résultats de pénétration des aérosols sont présentés dans la Figure III. 51.

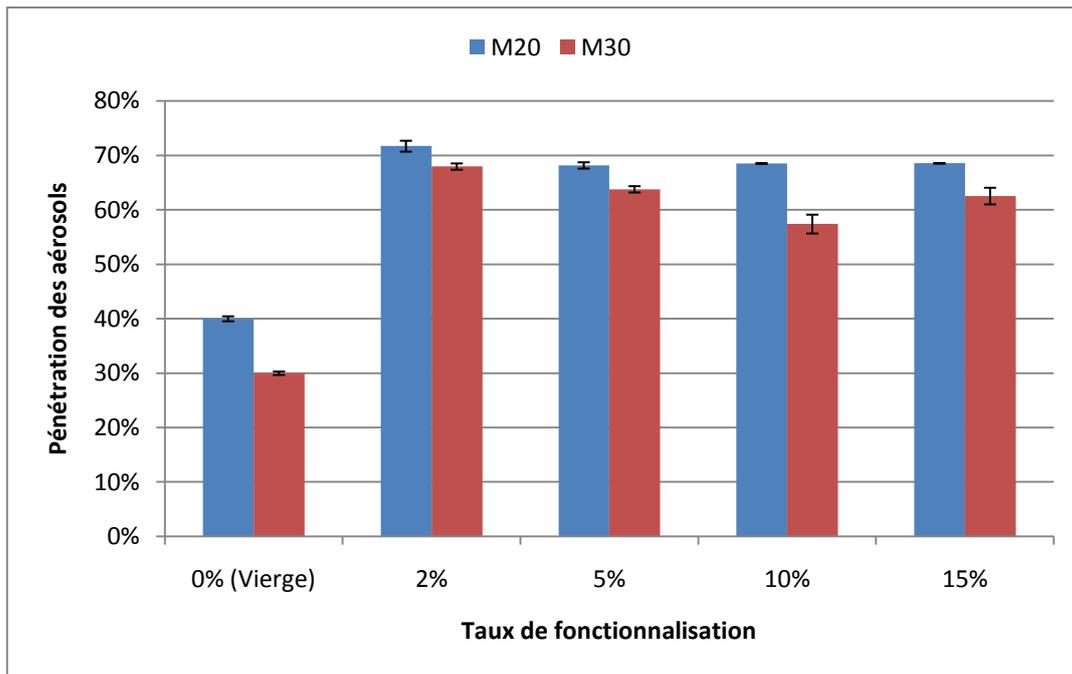


Figure III. 51 : Pénétration des aérosols selon la norme EN 149 au travers des M20 et M30 à différents taux de fonctionnalisation

Le M30 vierge a une meilleure efficacité de filtration (30% de pénétration) que le M20 (40% de pénétration). Ceci s'explique par l'épaisseur supérieure et la porosité inférieure du M30 par rapport au M20 (Bemer, et al. 2006). Quel que soit le taux de fonctionnalisation (2% à 15%), on observe une efficacité de filtration supérieure pour le M30 par rapport au M20.

La présence de polymère de cyclodextrines diminue fortement les propriétés de filtration et augmente la pénétration des aérosols quelque soit le taux de fonctionnalisation. Le taux de pénétration des aérosols atteint alors plus de 65% pour le M20 et plus de 55% pour le M30.

Cette perte d'efficacité est donc liée à la fonctionnalisation. On peut supposer que le procédé de fonctionnalisation fait disparaître le traitement électrostatique qui joue un rôle important dans la capture des particules par un filtre textile (voir I. 3.1).

Afin de confirmer cette hypothèse, deux échantillons ont été testés :

- un échantillon M20 ayant subi la première étape de fonctionnalisation (imprégnation dans la solution de cyclodextrines (0,83/0,25/0,83/1)) a été lavé puis séché (sans traitement thermique).

- un échantillon Meltblown 20g/m² a été immergé dans de l'isopropanol puis séché. Il a été montré que l'isopropanol permet de faire disparaître le traitement électrostatique(Huang, et al. 2007).

Tableau III. 8 : Pénétration des aérosols selon la norme EN 149 pour des échantillons M20 avant traitement électrostatique (Payen 2009), « commercial », fonctionnalisé CD=5%wt, imprégné (0,83/0,25/0,83/1), immergé dans l'isopropanol

Echantillon	Pénétration des aérosols
M20 avant traitement électrostatique	70%
M20 « commercial »	40%
CD=5%wt	68%
Imprégné 0,83/0,25/0,83/1, lavé, séché	65%
Traitement isopropanol	54%

On remarque que l'imprégnation du nontissé dans les différentes solutions a une influence sur la pénétration des aérosols du même ordre que la fonctionnalisation. Ce n'est donc pas la formation du polymère de cyclodextrines autour des fibres du nontissé qui augmente la pénétration des aérosols, mais simplement l'étape initiale d'imprégnation. Le traitement par immersion dans l'isopropanol a un effet plus limité sur la pénétration des aérosols (augmentation de 14%). Cet effet limité est probablement dû à une élimination du traitement électrostatique incomplète, car un Meltblown M20 sans traitement électrostatique présente une pénétration des aérosols de l'ordre de 70% (Payen 2009).

Le traitement électrostatique a donc une influence sur l'efficacité de filtration et la formation d'un polymère de cyclodextrine autour des fibres n'est pas directement responsable de la perte d'efficacité de filtration.

- Résistance respiratoire

La résistance respiratoire est un paramètre essentiel pour l'application de masques respiratoires. Les limites de résistance respiratoire sont à respecter d'une part dans le cadre

de la norme EN 149 et d'autre part car une trop forte résistance respiratoire ne permet pas un port de masque pendant des durées supérieures à plusieurs heures.

La résistance respiratoire a été testée sur des M20 et M30 à différents taux de fonctionnalisation (Figure III. 52).

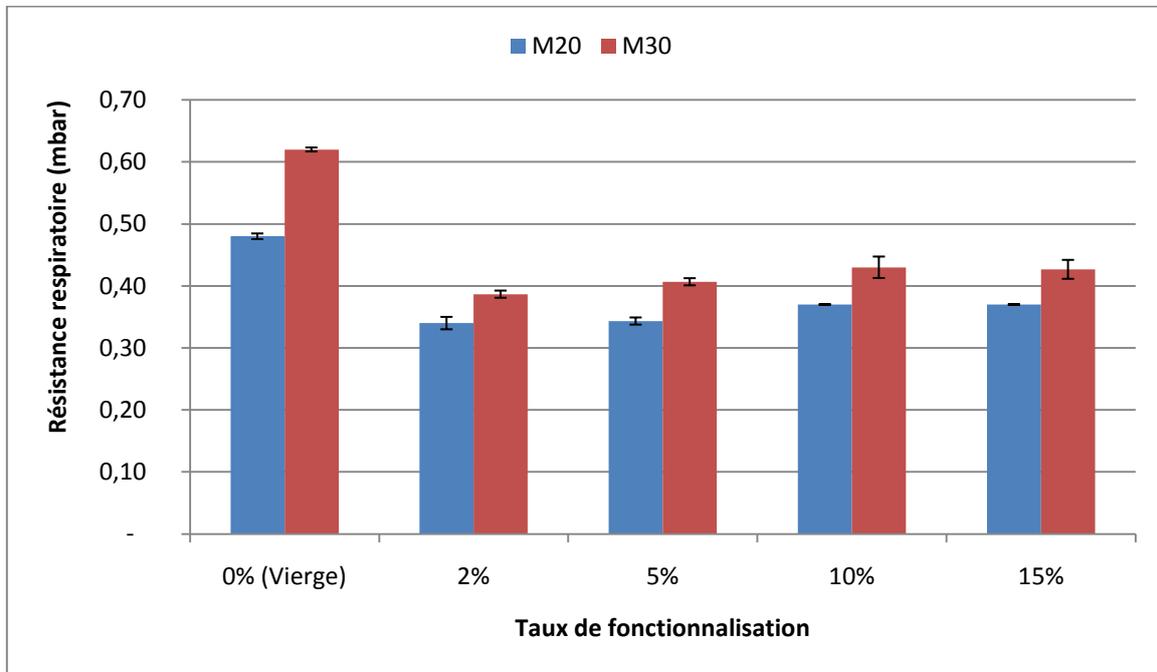


Figure III. 52 : Résistance respiratoire selon la norme EN 149 à 95l/min au travers des M20 et M30 vierges et fonctionnalisés CD=2 à 15%wt

Le M30 présente une résistance respiratoire plus importante que le M20 (0,62mbar contre 0,48 mbar).

Après fonctionnalisation par les cyclodextrines, on observe une forte chute de la résistance respiratoire quel que soit le taux de fonctionnalisation. Cette chute est probablement due à l'endommagement de la structure Meltblown au cours du procédé. La diminution de la résistance respiratoire après fonctionnalisation, jusqu'à 15% de taux d'enrobage confirme qu'il n'y a pas de colmatage des pores du non tissés grâce à l'utilisation du tensioactif (voir partie III. 1.5.2).

On remarque par ailleurs que quel que soit le taux de fonctionnalisation la résistance respiratoire est plus importante pour les M30 que pour les M20. Cette différence est cependant limitée (de l'ordre de 5%).

5.1.2 Influence de l'activation par les biocides

L'influence de l'activation des nontissés fonctionnalisés par des molécules biocides sur les propriétés de filtration a ensuite été étudiée. La Figure III. 53 présente les résultats de pénétration des aérosols pour des échantillons M20 fonctionnalisés à 2, 5, 10 et 15%wt de cyclodextrines, activés par le biocide A, le biocide B ou sans biocide.

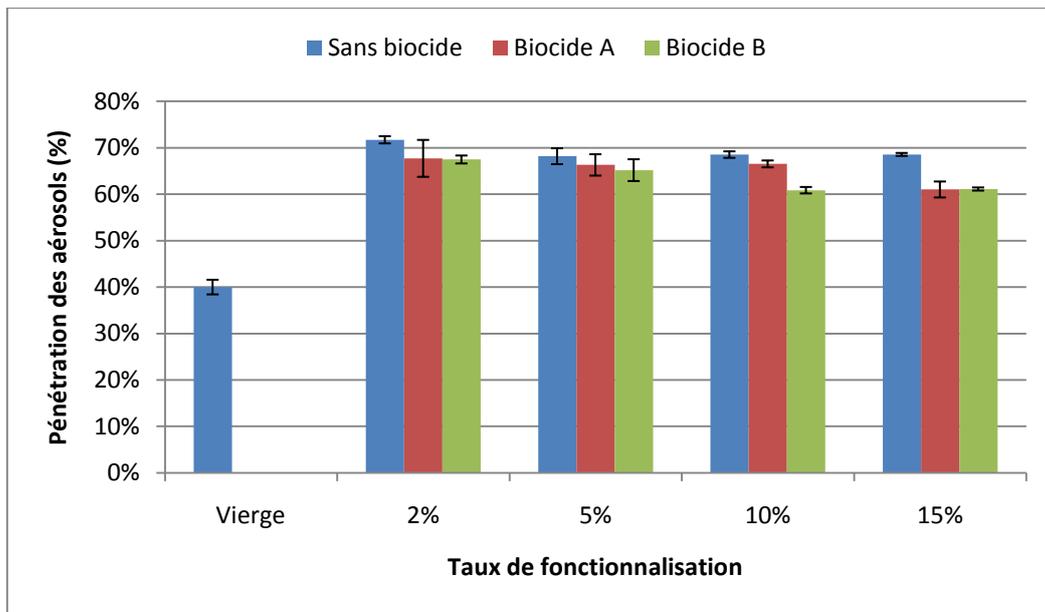


Figure III. 53 : Pénétration des aérosols selon la norme EN 149 au travers des M20, fonctionnalisés CD=2%wt à CD=15%wt, activés A(10%/1min), B(10%/1min) ou sans biocide

On observe que l'activation par les biocides diminue légèrement la pénétration des aérosols de moins de 10%. Les incertitudes de mesure ne permettent pas de déterminer une différence de comportement entre les échantillons activés par le biocide A et ceux activés par le biocide B. Dans tous les cas, la pénétration des aérosols est très supérieure aux valeurs obtenues sur le nontissé vierge (supérieur à 60% contre 40%).

Les résultats de résistance respiratoire de ces mêmes échantillons sont présentés dans la Figure III. 54.

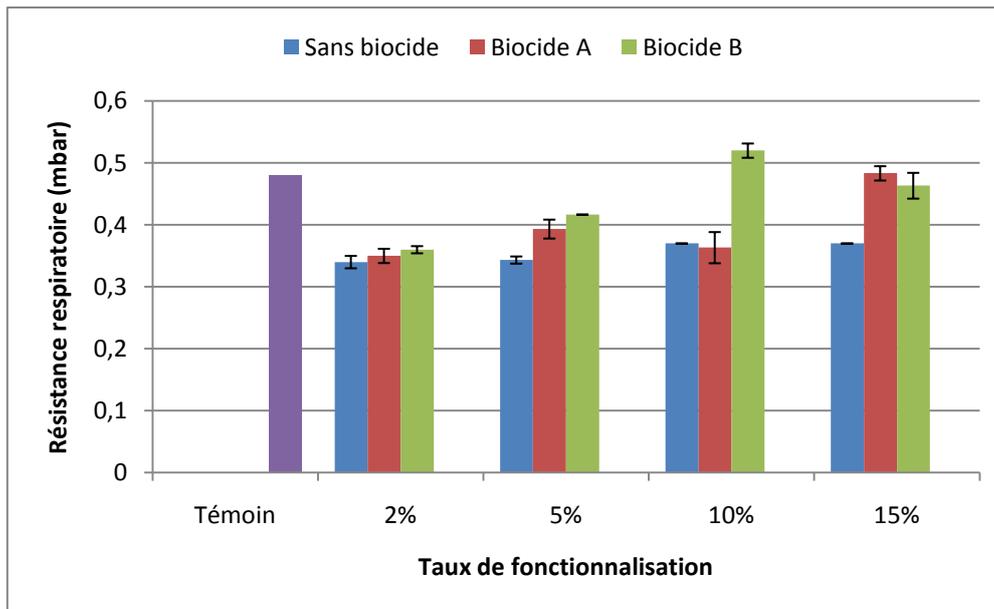


Figure III. 54 : Résistance respiratoire selon la norme EN 149 à 95l/min au travers des M20, fonctionnalisés CD=2%wt à CD=15%wt, activés A(10%/1min), B(10%/1min) ou sans biocide

L'activation biocide augmente la résistance respiratoire pour un taux de fonctionnalisation donné, pour les deux biocides. Pour les taux de fonctionnalisation les plus faibles (2%wt et 5%wt), la résistance respiratoire reste très inférieure à celle du M20 vierge. A 10%wt et 15%wt, la résistance respiratoire augmente pour atteindre le niveau de celle du M20 vierge. On remarque donc que la résistance respiratoire des Meltblown activés a tendance à augmenter avec le taux de fonctionnalisation, sans dépasser le niveau du Meltblown vierge.

- Conclusion

La fonctionnalisation des nontissés par les cyclodextrines modifie fortement les propriétés de filtration : on observe une augmentation de la pénétration des aérosols (40% à 69% en moyenne) et une diminution de la résistance respiratoire (0,48 mbar à 0,36 mbar en moyenne). Ce phénomène est surtout dû à la disparition des effets du traitement électrostatique au cours de la fonctionnalisation.

L'imprégnation des supports par les biocides a tendance à améliorer les résultats de pénétration des aérosols mais ne permet pas de compenser les conséquences négatives liées à l'étape d'ennoblissement par les cyclodextrines. La résistance respiratoire est elle détériorée mais atteint au maximum l'ordre de grandeur de la résistance respiratoire du Meltblown vierge. Cette résistance respiratoire a tendance à augmenter avec le taux de fonctionnalisation.

5.1.3 Filtration d'un aérosol bactérien

La résistance à la pénétration par un aérosol contaminé biologiquement a été évaluée selon la norme ISO/DIS 22611 : 2003. Cette évaluation n'est pas nécessaire pour la mise sur le marché des masques respiratoires mais elle permet d'obtenir des informations sur le comportement de structures filtrantes vis-à-vis d'une bactérie (*Staphylococcus aureus*).

Les performances de filtration d'un aérosol bactérien d'échantillons de Meltblown fonctionnalisés ont été testées. Des échantillons M20 fonctionnalisés par 10% de cyclodextrines ont été activés par les biocides A et B (et sont appelés respectivement 10.A et 10.B). Ces échantillons ont été comparés à des échantillons témoins :

- 1 échantillon M20 vierge (témoin)
- 1 échantillon M20 activé A(10%,1min) (0.A)
- 1 échantillon M20 activé B(10%,1min) (0.B)
- 1 échantillon M20 CD=10%wt (sans biocide) (10.0)

Les résultats présentent le taux de pénétration (rapport NM/NME entre le nombre de bactéries collectées (UFC) sur la membrane témoin (sans échantillon) et le nombre de bactéries collectées sur la membrane placée derrière l'échantillon) (Figure III. 55). Cette valeur est d'autant plus grande que l'échantillon à tester retient les bactéries contenues dans l'aérosol.

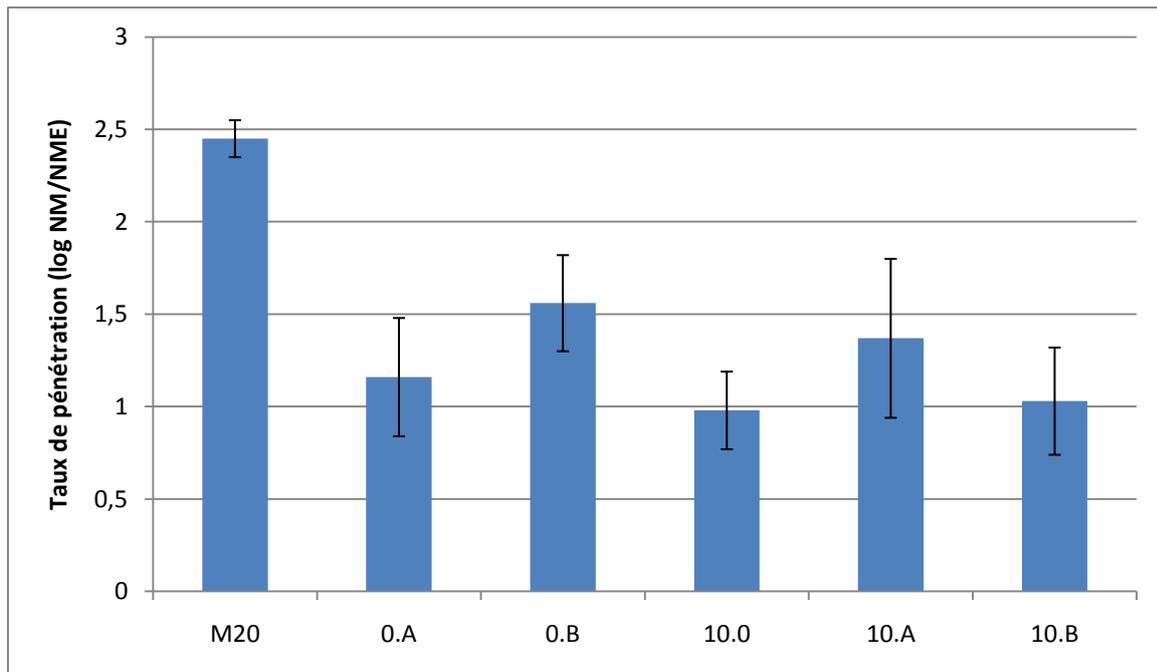


Figure III. 55 : Taux de pénétration (log NM/NME) de M20 sans biocide, activé A(10%,10min) et activé B(10%,10min), fonctionnalisé CD=10%wt sans biocide, activé A(10%,10min) et activé B(10%,10min)

On observe que l'échantillon témoin (M20 vierge) est l'échantillon le plus performant. Ces résultats confirment ceux obtenus dans le cadre de la norme EN 149 (paragraphe 5.1.2). En effet, la fonctionnalisation d'une part, et l'activation biocide d'autre part nuisent au traitement électrostatique subit par le Meltblown vierge et pénalisent donc la filtration des bactéries présentes dans l'aérosol.

Pour les échantillons fonctionnalisés et/ou activés, les écarts types très importants ne permettent pas de différencier les échantillons entre eux. Les taux de pénétration de ces échantillons autour de 1log indiquent que les échantillons testés permettent d'arrêter 90% des bactéries présentes dans l'aérosol.

5.1.4 Conclusion

La fonctionnalisation a un effet important sur les performances de filtration des nontissés Meltblown. La pénétration des aérosols est augmentée par la fonctionnalisation par les cyclodextrines :

- pour un aérosol d'essai d'huile de paraffine, défini selon la norme EN 149
- pour un aérosol bactérien *Staphylococcus aureus*

Cette augmentation est essentiellement due à la perte de traitement électrostatique au cours de la fonctionnalisation.

La résistance respiratoire est quand à elle diminuée par la fonctionnalisation, mais après imprégnation elle a tendance à augmenter avec le taux de fonctionnalisation jusqu'à atteindre le niveau du nontissé vierge.

Il apparait donc qu'une couche de Meltblown seule ne permet pas d'atteindre le niveau de performance de filtration nécessaire dans le cas des masques respiratoires. En effet, la norme EN 149 fixe le taux maximal de pénétration des aérosols à 6%. Pour diminuer le taux de pénétration, il convient d'associer plusieurs couches filtrantes.

La pénétration des aérosols théorique (Payen 2009) dans un assemblage de couches est le produit des pénétrations des aérosols au travers chaque couche :

$$P_T = \prod_{k=1}^{k=n} P_n$$

où K est le nombre de couches et P_n la pénétration des aérosols au travers une couche.

La résistance respiratoire théorique totale (Payen 2009) R_{resp_T} est quant à elle obtenue par addition des résistances respiratoires individuelles de chaque couche composant l'assemblage :

$$R_{resp_T} = \sum_{k=1}^{k=n} R_{resp_n}$$

où k est le nombre de couches et R_{resp_n} la résistance respiratoire d'une couche n en mbar.

Il conviendra donc d'associer des couches fonctionnalisées à des couches vierges afin de diminuer au maximum la pénétration des aérosols tout en ayant une résistance respiratoire à 95 L/min inférieure à 2,4 mbar.

Il est donc nécessaire de mener une étude permettant de confirmer que l'ajout de couches fonctionnalisées dans des assemblages permet de remplir les conditions fixées par la norme EN 149.

5.2 Filtration par des assemblages de couches traitées et vierges

Afin de vérifier que les assemblages de couches permettent d'obtenir des niveaux de filtration et de résistance respiratoire compatibles avec la fabrication de masques respiratoires, 2 assemblages ont été préparés :

- 2 couches S25
- 3 couches vierges M20
- 1 ou plusieurs couches CD=5%wt

Les couches fonctionnalisées utilisées dans cette partie sont des M20-CD=5%wt. Les assemblages étudiés sont présentés dans la Figure III. 56

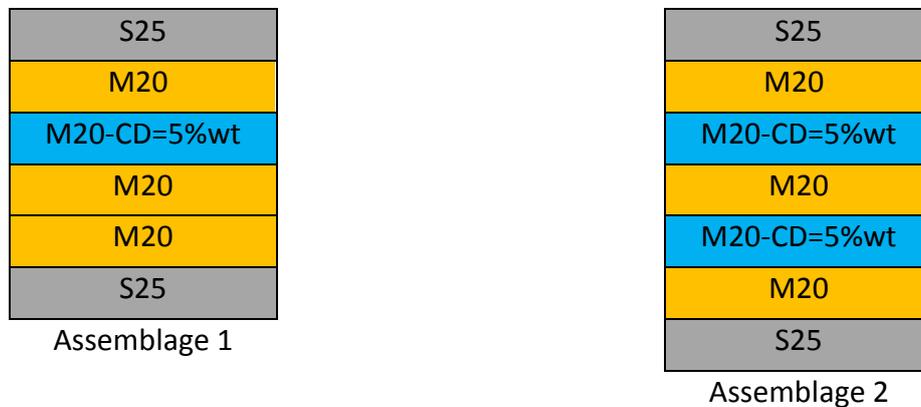


Figure III. 56 : Schématisation des assemblages étudiés (partie filtration)

La Figure III. 57 présente les résultats de résistance respiratoire et de pénétration des aérosols de ces assemblages.

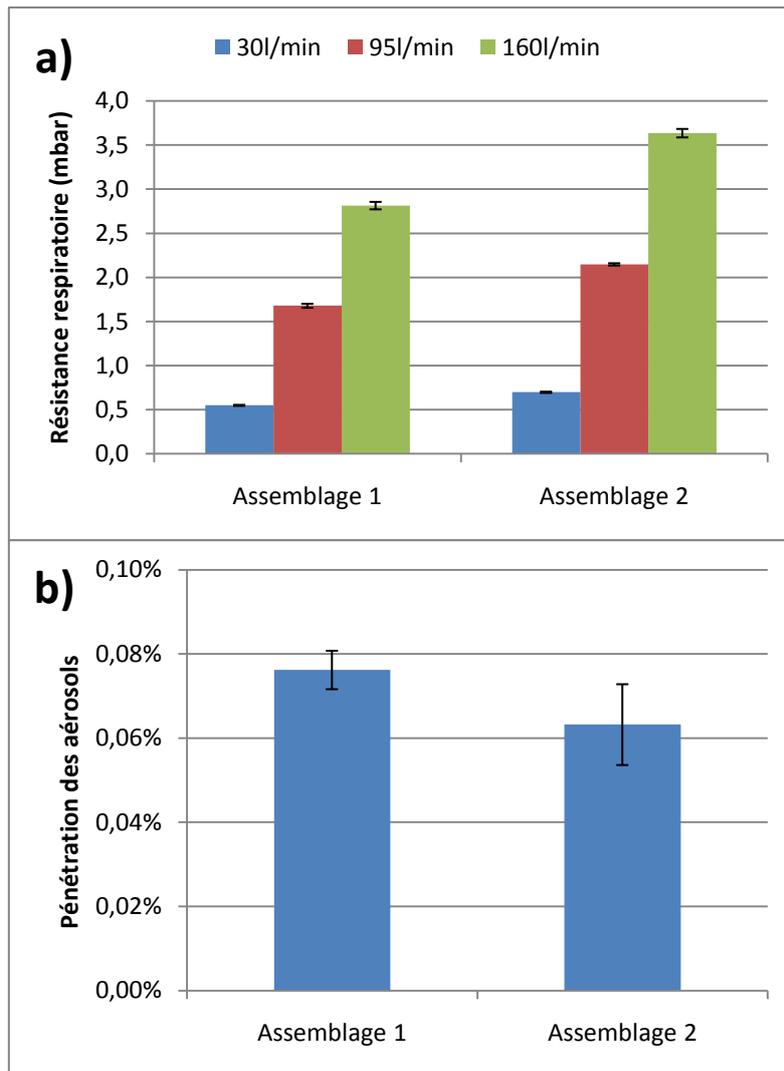


Figure III. 57 : Comportement a) en résistance respiratoire et b) en pénétration des assemblages 1 et 2

On observe que l'ajout d'une 2^{ème} couche fonctionnalisée augmente significativement la résistance respiratoire et diminue la pénétration des aérosols (0,076% contre 0,063%).

Dans les 2 cas étudiés, la pénétration des aérosols est nettement inférieure aux 6% maximum autorisés par la norme EN 149 et la résistance respiratoire est inférieure aux limites fixées par la norme EN 149 (0,7mbar, 2,4mbar et 3mbar pour des débits de 30l/min, 95l/min et 160l/min respectivement).

L'association de couches Meltblown vierges avec une ou deux couches fonctionnalisées permet donc d'obtenir un assemblage dont les propriétés de filtration respectent les limites fixées par la norme EN 149 et serait donc utilisable dans un masque respiratoire.

Il sera cependant nécessaire de tester ces propriétés de filtration sur un masque formé car les conditions de filtration varient légèrement entre une surface plane et un masque.

6 Comportement mécanique

Le comportement mécanique des nontissés a été étudié afin d'évaluer l'influence de la fonctionnalisation. La souplesse des échantillons fonctionnalisés a été étudiée. Des essais de tractions ont été réalisés afin de vérifier la tenue mécanique des nontissés fonctionnalisés et des assemblages.

6.1 Influence de l'ennoblissement

- Souplesse de nontissé

La souplesse d'échantillons M20 et M20-CD=5%wt a été étudiée (Figure III. 58).

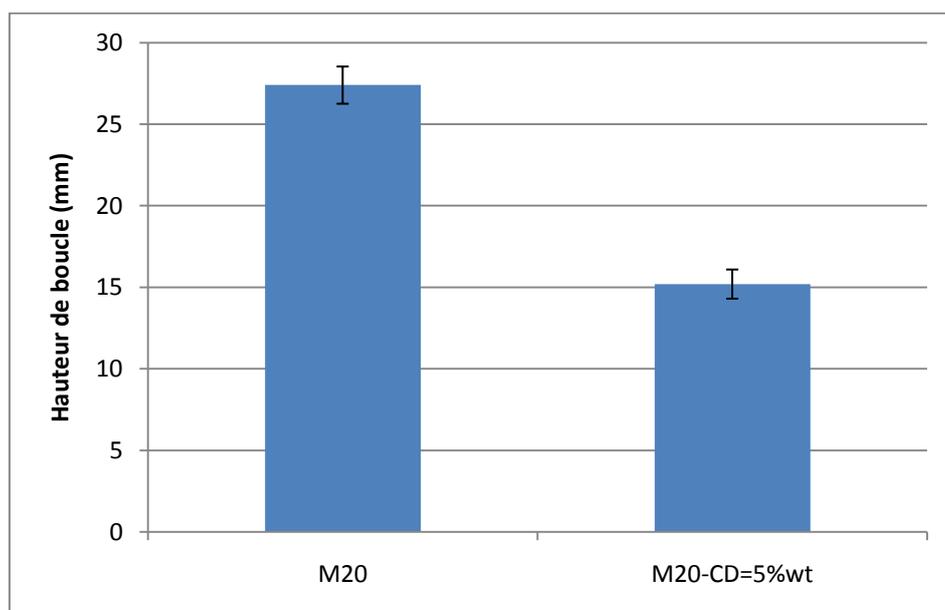


Figure III. 58 : Souplesse mesurée en hauteur de boucle d'échantillons M20 et M20-CD=5%wt (N=5)

On observe que la hauteur de boucle est diminuée par la fonctionnalisation, la souplesse est donc augmentée par cette fonctionnalisation. Cette augmentation de la souplesse, qui va dans le sens d'un plus grand confort est sans influence sur le comportement global d'un masque car la couche fonctionnalisée placée entre d'autres couches n'assure pas la tenue mécanique du masque.

- Essai de traction

Un essai de traction a été réalisé sur des échantillons M20 et M20-CD=5%wt.

Les forces mesurées ont été rapportées aux contraintes correspondantes afin d’observer les courbes de traction des échantillons vierges et fonctionnalisés et pouvoir en déduire leur module d’Young. La contrainte σ est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = F/S$$

F est la force de traction et S l’aire de l’échantillon normale à la force.

Cette aire est égale à $50 \times 0,135 = 6,75 \text{mm}^2$.

Les courbes de traction correspondant sont présentées dans la Figure III. 59.

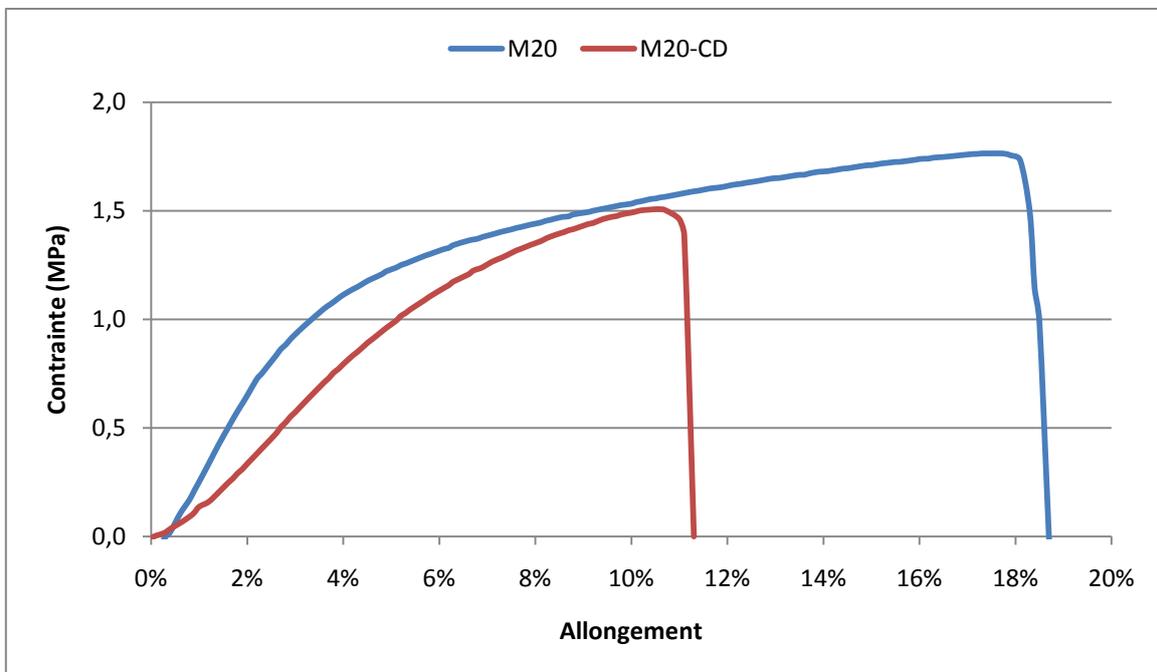


Figure III. 59 : Courbes de traction d’échantillons M20 et M20-CD=5%wt

La comparaison des courbes de traction d’un échantillon vierge et d’un échantillon fonctionnalisé permet d’observer la modification de comportement due à la fonctionnalisation du nontissé. Le module d’Young du nontissé fonctionnalisé est fortement diminué (20,5MPa contre 38,6MPa pour le nontissé vierge). Le nontissé fonctionnalisé présentera un comportement mécanique différent du Meltblown vierge.

L’allongement à la rupture et la contrainte maximale à la rupture (Figure III. 60) de ces échantillons sont présentés dans la Figure III. 60.

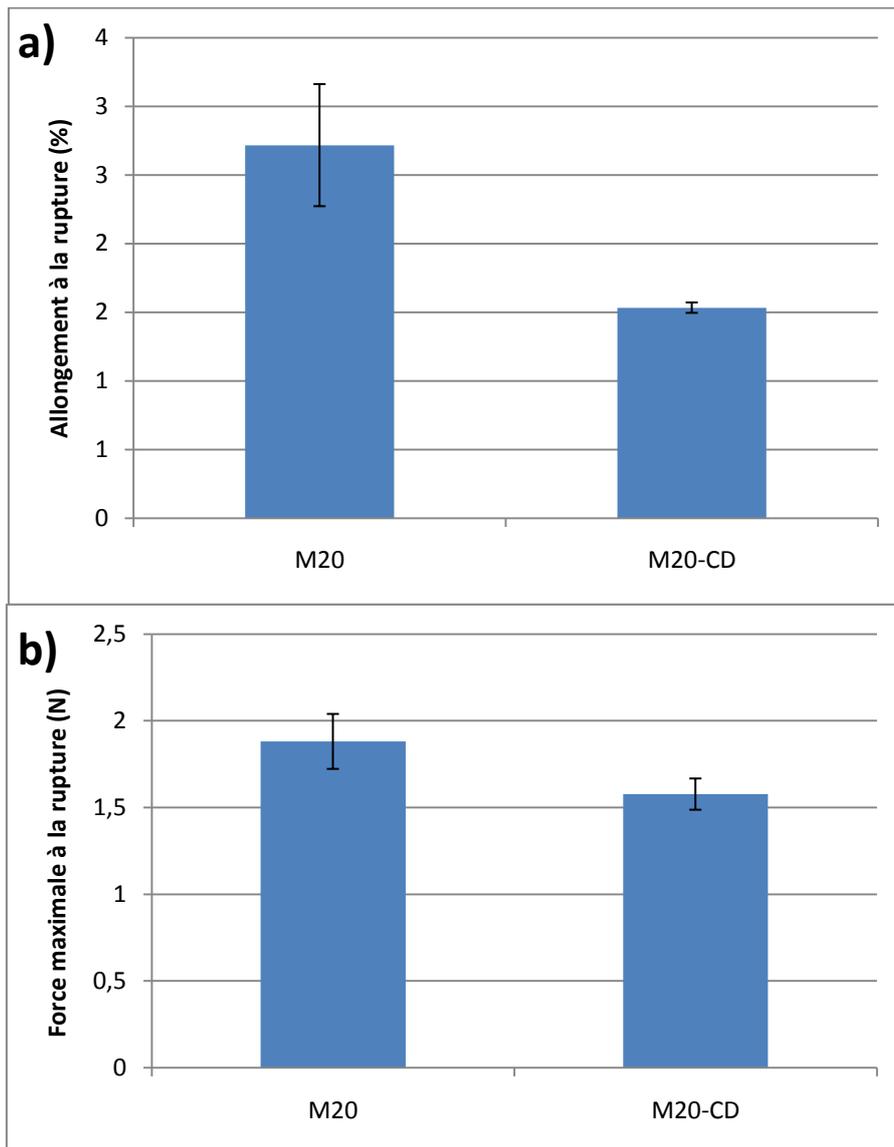


Figure III. 60 : a) Allongement et b) contrainte maximale à la rupture d'échantillons M20 et M20-CD=5%wt (N=5)

On observe que la fonctionnalisation diminue l'allongement à la rupture de 43%. La force maximale à la rupture est légèrement diminuée par la fonctionnalisation du Meltblown (16%).

Cette différence constatée entre le comportement mécanique d'une couche vierge et d'une couche fonctionnalisée sera à prendre en compte pour l'industrialisation du procédé. En effet, le principal effort supporté par le nontissé au cours de la fabrication des masques est l'effort de traction lorsque celui-ci est entraîné par la machine de fabrication. Les paramètres industriels devront alors prendre en compte cette chute de propriétés mécaniques.

En revanche, la couche de Meltblown fonctionnalisée par le polymère de cyclodextrine est utilisée dans un masque respiratoire comme une couche interne à l'assemblage de couches nontissées (Meltblown et spunbond). Le comportement mécanique, notamment en traction, d'un assemblage comportant une couche fonctionnalisée a donc été étudié afin d'apprécier l'influence de cette fonctionnalisation au sein d'un masque respiratoire.

6.2 Caractérisation d'assemblages

Le comportement en traction d'assemblages composés des 5 couches composant un masque a été étudié. Des assemblages de 5 couches ont été préparés, composés de :

- 2 couches externes S25
- 2 couches internes M20.
- 1 couche M20 ou M20-CD=5%wt



Figure III. 61 : Schématisation des assemblages étudiés (partie essais mécaniques)

- Rôle de chacune des couches composant l'assemblage.

Dans un premier temps, le rôle de chaque couche dans un assemblage a été étudié.

La Figure III. 62 présente le comportement en traction (force en fonction de l'allongement) de l'assemblage 1, ainsi que des 5 couches composant l'assemblage 1 (2 M20, 1 M20-CD=5%wt, 2 S25). Les 2 échantillons M20 vierges ont été choisis afin que leurs courbes de tractions soient bien distinctes pour pouvoir différencier leurs comportements. Il s'agit donc des valeurs extrêmes d'allongement à la rupture obtenues dans la série de 5 échantillons testés. Les 2 échantillons S25 ont été choisis de la même manière.

Les valeurs des forces (pour les 5 couches individuelles) ont été additionnées pour obtenir la courbe « somme ».

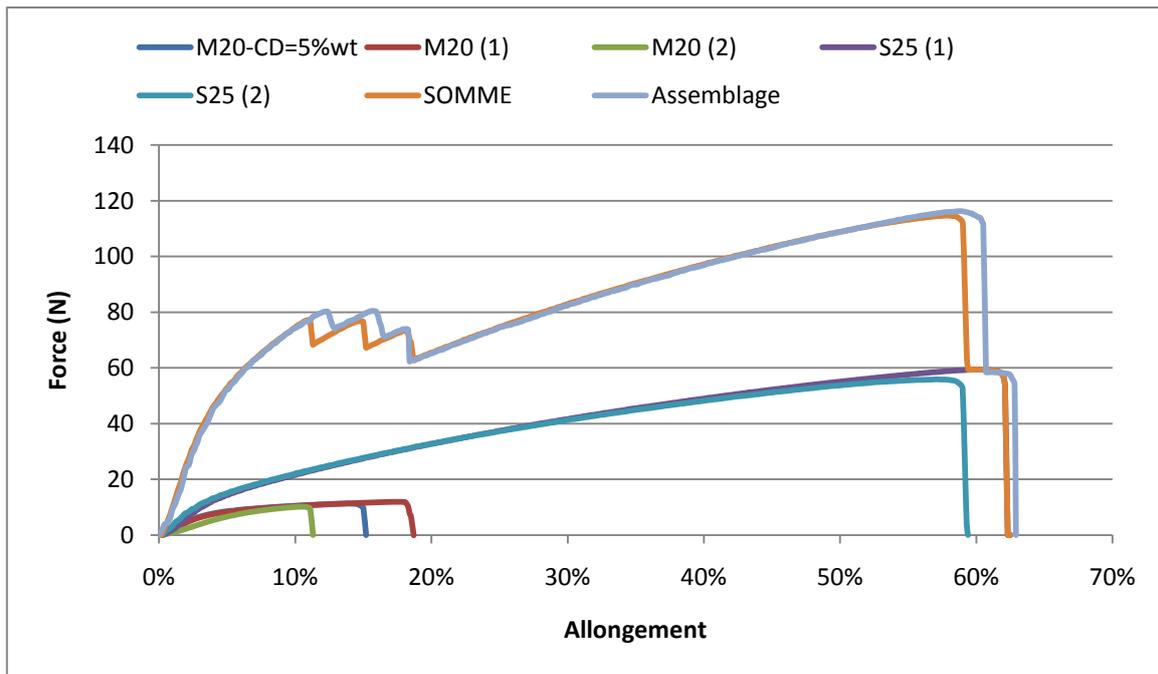


Figure III. 62 : Courbe déformation-contrainte pour des couches seules (M20, M20-CD=5%wt et S25), (+ somme de ces courbes) et d'un assemblage 1

En comparant cette courbe « somme » obtenue avec la courbe réelle correspondant à l'assemblage 1, on constate que les courbes ont des profils similaires. La force de traction mise en jeu pour l'assemblage est de l'ordre de la somme des forces correspondants aux 5 couches formant l'assemblage.

- Influence de la présence d'une couche fonctionnalisée dans l'assemblage

Le comportement des assemblages 1 et 2 a été comparé (Figure III. 63).

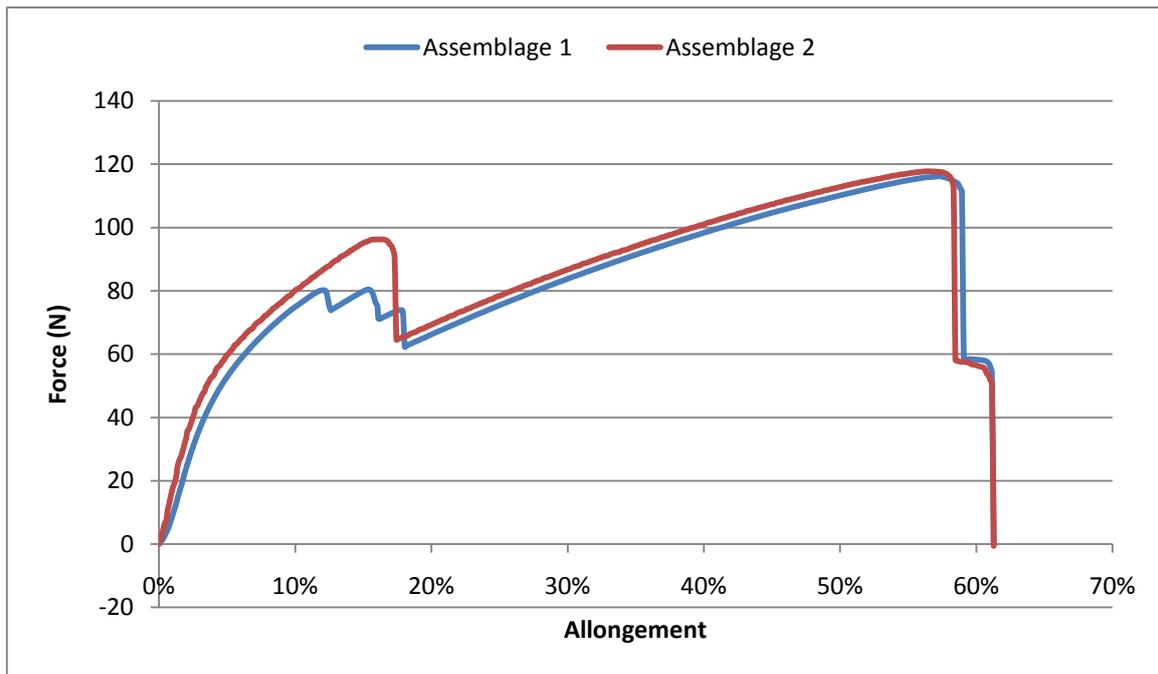


Figure III. 63 : Courbe déformation-contrainte des assemblages 1 et 2

On observe que pour l'assemblage contenant une couche fonctionnalisée, 3 ruptures différentes apparaissent entre 10 et 20% d'allongement alors que pour l'assemblage ne contenant pas de couche fonctionnalisée, il n'est pas possible de distinguer les ruptures des trois nontissés Meltblown.

La force et l'allongement à la 1^{ère} rupture de ces assemblages sont présentés dans la Figure III. 64.

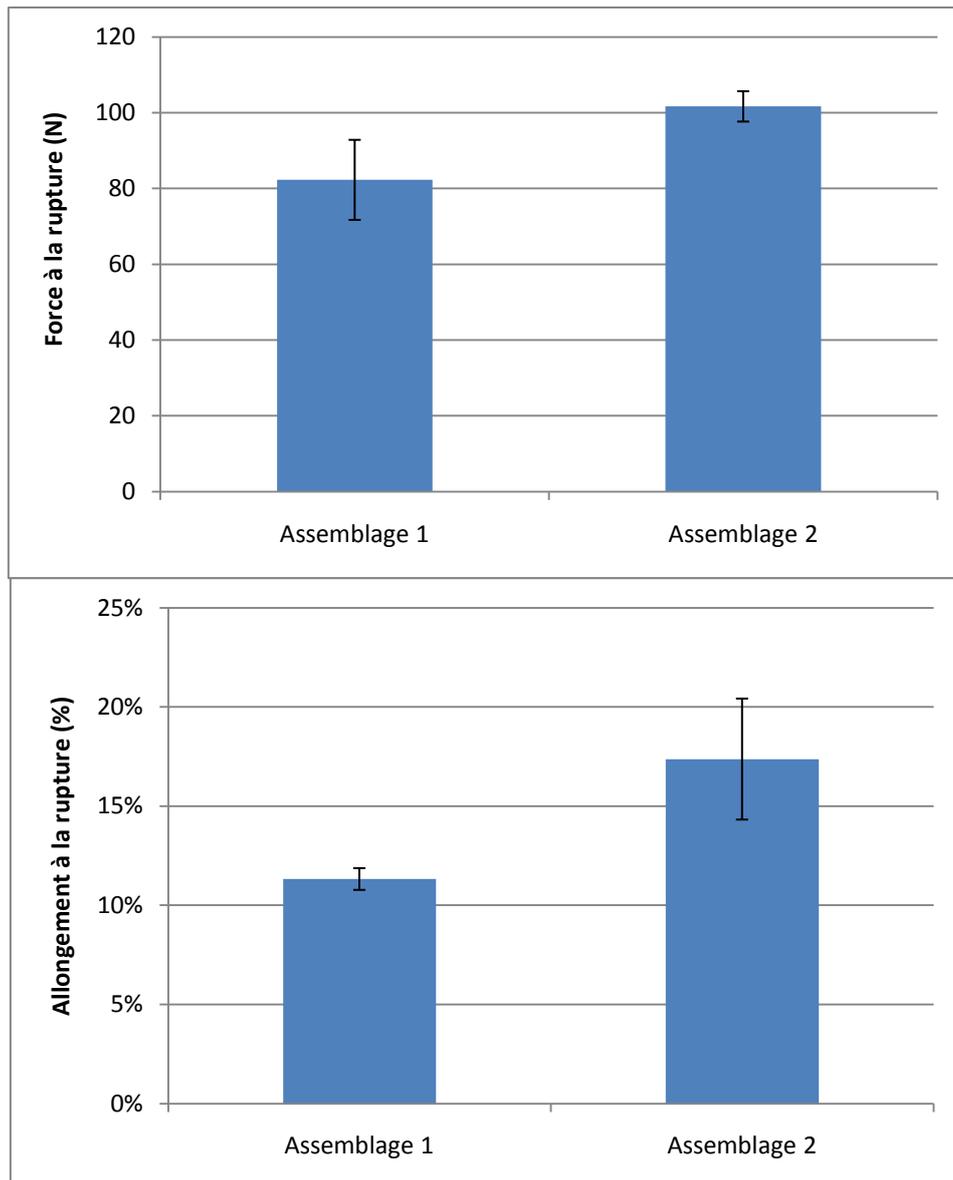


Figure III. 64 : a) Force et b) allongement à la rupture de la première couche des assemblages 1 et 2

On observe que la présence d'une couche fonctionnalisée fragilise l'assemblage. En effet, la rupture de cette couche fonctionnalisée apparaît pour un allongement et une force plus faibles que la première rupture d'une couche d'un assemblage sans couche fonctionnalisée.

Ces résultats confirment l'influence du remplacement d'une couche vierge par une couche fonctionnalisée. Il a été présenté précédemment (paragraphe 6.1) que la fonctionnalisation par le polymère de cyclodextrines fragilisait la couche Meltblown en diminuant l'allongement et la force à la rupture. L'utilisation d'une couche fonctionnalisée dans l'assemblage diminue donc ses propriétés mécaniques. Cependant, un masque n'étant pas un objet à forte sollicitation mécanique, l'affaiblissement des propriétés mécaniques lié à

l'utilisation d'une couche fonctionnalisée dans un masque ne présente pas d'inconvénient majeur dans l'utilisation et la commercialisation d'un tel masque.

6.3 Conclusion

La fonctionnalisation d'une couche de nontissé Meltblown a une influence sur le comportement mécanique de cette couche, d'une part, et d'un assemblage de couches, d'autre part.

En effet, la souplesse du nontissé est augmentée par la fonctionnalisation. De plus, le comportement en traction d'une couche fonctionnalisée est modifié (module Young, force et allongement à la rupture diminués).

Dans un assemblage de couches de nontissés, la présence d'une couche fonctionnalisée affaiblit l'assemblage et la rupture de la première couche intervient pour une force et un allongement inférieurs que pour un assemblage sans couche fonctionnalisée. Cependant, les contraintes mécaniques au cours de l'utilisation d'un masque sont assez faibles et la présence d'une couche fonctionnalisée n'empêche pas l'utilisation d'un tel masque.

7 Conclusion de la partie expérimentale

Nous avons montré qu'il est possible de fonctionnaliser un nontissé Meltblown en polypropylène afin de le rendre biocide.

Dans un premier temps nous avons réalisé, puis optimisé la fonctionnalisation des fibres du nontissé par un polymère de cyclodextrines. Cette optimisation a pris en compte les contraintes liées à la matière de ces nontissés : le polypropylène, qui est hydrophobe et ne supporte des températures supérieures à 150°C. L'utilisation de plusieurs agents réticulants (polyacides) et catalyseurs (sels de sodium, ammonium et potassium) a permis de choisir un couple BTCA/ $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ qui permet de fonctionnaliser le Meltblown polypropylène avec un traitement thermique de 5 minutes à 130°C. Nous avons étudié l'utilisation d'un tensioactif qui, à 1% dans la solution d'imprégnation, permet d'imprégner le Meltblown dans des conditions qui permettent de ne pas colmater les pores du nontissé. Nous avons vu également que le taux de fonctionnalisation peut alors être adapté grâce à une

proportionnalité entre la concentration de la solution d'imprégnation et le taux de fonctionnalisation obtenu.

Il a été montré que les polymères formés au cours de la fonctionnalisation, d'une part, et les nontissés fonctionnalisés d'autre part, sont cytocompatibles.

Une étude RMN ROESY nous a permis de montrer qu'il existe une complexation entre les cyclodextrines (β CD, HP β CD et polyBTCA-HP β CD) et les biocides. La chaîne aliphatique de chacun des biocides peut être incluse dans les cyclodextrines. Nous avons montré que la stœchiométrie des complexes β CD/Biocide A et β CD/Biocide B est de 1:1. Les constantes de complexation des complexes avec la β CD et l'HP β CD indiquent que la complexation est plus forte avec la β CD (constantes 4 fois plus grandes) alors qu'elles sont du même ordre pour les deux biocides et une cyclodextrine donnée (légèrement supérieures pour le biocide B).

Les cyclodextrines, molécules cages fixées sur le textile, peuvent alors piéger des molécules actives, ici des molécules biocides afin de rendre les nontissés actifs contre différents microorganismes. L'activation du nontissé, fonctionnalisé par les cyclodextrines, par des molécules biocides a été réalisée par imprégnation. Cette imprégnation a été étudiée afin de piéger un maximum de biocide sur le nontissé (cette quantité augmente avec le taux de fonctionnalisation), tout en limitant la quantité libérée. Il est donc nécessaire de rincer les nontissés à l'issue de l'imprégnation (4 rinçages pour le biocide A, 3 pour le biocide B) pour éliminer l'excédent de biocide. La concentration de la solution d'imprégnation a été étudiée afin d'obtenir une activation optimale pour une concentration la plus faible possible (0,2%) ce qui permettra de limiter les coûts industriels, ainsi que les déchets nécessitant un traitement.

Différentes caractérisations ont ensuite été réalisées. En effet, la fonctionnalisation biocide d'une couche rentrant dans la fabrication d'un masque respiratoire nécessite l'évaluation de l'activité biocide (bactéricide et virucide) de cette couche, de ses propriétés de filtration et de ses caractéristiques mécaniques.

Nous avons montré que la fonctionnalisation permettait en effet de conférer aux nontissés une activité bactéricide, sur *Staphylococcus aureus*. De plus, l'augmentation du taux de fonctionnalisation augmente l'activité bactéricide des nontissés. Cette activité maximale (aucune bactérie adhérente) est atteinte pour un taux de fonctionnalisation de 10% avec les

deux biocides. La permanence de l'activité après immersion dans l'eau des échantillons pendant plusieurs heures montre que les molécules piégées par le nontissé ne sont pas libérées rapidement et que l'activité biocide pourra être maintenue au cours des 4 à 8 heures d'utilisation d'un masque respiratoire. Par ailleurs, si le biocide est lié « solidement » au support, il n'aura pas tendance à être emporté par le flux respiratoire et il n'y aura pas de risque d'intoxication du porteur du masque.

Les propriétés de filtration (pénétration des aérosols et résistance respiratoire) des nontissés fonctionnalisés ont été étudiées. Il a été montré que la fonctionnalisation par les cyclodextrines augmentait fortement la pénétration des aérosols (de 40% à 68%), essentiellement à cause de la disparition du traitement électrostatique au cours du procédé de fonctionnalisation. La résistance respiratoire est, elle, diminuée par la fonctionnalisation par les cyclodextrines. L'activation par les biocides diminue très légèrement la pénétration des aérosols, et augmente la résistance respiratoire, d'autant plus que le taux de fonctionnalisation est important, tout en restant dans la limite des 0,50 mbar de la couche vierge.

La fonctionnalisation d'une couche pénalise donc fortement les propriétés de filtration. C'est pourquoi il apparaît nécessaire d'associer, dans un masque respiratoire, une ou plusieurs couches fonctionnalisées biocides à des couches filtrantes assurant le piégeage des microorganismes. Nous avons montré qu'un assemblage de 3 couches Meltblown 20g/m² filtrantes associées à une ou deux couches fonctionnalisées biocides remplit les conditions de filtration de la norme EN 149 relative aux masques respiratoires (maximum 6% de pénétration des aérosols et 2,4 mbar de résistance respiratoire à 95 L/min).

Des essais de souplesse ont montré que la fonctionnalisation augmente la souplesse du nontissé, ce qui a peu d'incidence sur le masque final. Le comportement en traction d'une couche fonctionnalisée a été étudié. Le module d'Young, l'allongement à la rupture et la force à la rupture sont diminués par la fonctionnalisation. Ce paramètre est à prendre en compte pour la fabrication des masques au cours de laquelle le nontissé est déroulé par entraînement par la machine de fabrication. Placé à l'intérieur d'un assemblage, cette couche fonctionnalisée affaiblira le comportement global de l'assemblage car la première rupture d'une couche interviendra pour une force et un allongement diminués.

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un projet collectif dont le but était la fonctionnalisation virucide de structures filtrantes collectives ou individuelles. Elle a fait l'objet d'une convention CIFRE entre deux partenaires du projet : l'IFTH et l'UMET.

L'intérêt de cette collaboration entre partenaires universitaires et industriels est le lien qui est réalisé entre la recherche fondamentale et les besoins industriels. En effet, les principales orientations du projet ont été choisies par les utilisateurs finaux (fabricants de filtres collectifs ou de masques respiratoires).

Dans notre cas, notre travail a été orienté sur une fonctionnalisation de nontissés Meltblown en polypropylène. En effet, ces structures sont utilisées dans la fabrication des masques et leurs fabricants souhaitaient une solution se basant sur ces supports.

Notre stratégie s'est portée sur la fonctionnalisation des nontissés par la cyclodextrine. La présence de cette molécule-cage sur les textiles fonctionnalisés nous a ensuite permis de les activer afin de les rendre biocides.

Le challenge présenté par ce projet était l'antinomie entre les différentes propriétés attendues des nontissés fonctionnalisés.

En effet, nous avons montré que la fonctionnalisation des nontissés, est responsable de sa perte de traitement électrostatique et lui fait donc perdre ses propriétés vis-à-vis de la pénétration des aérosols. Nous avons en revanche réussi à maintenir les propriétés de respirabilité des nontissés, notamment en utilisant un tensioactif afin d'optimiser l'enrobage des fibres par le polymère de cyclodextrines.

La fonctionnalisation pénalise également les propriétés mécaniques des nontissés ce qui présente des difficultés dans le cadre de la fabrication de masques. Des essais préliminaires de prototypage ont montré que les nontissés fonctionnalisés avaient un comportement mécanique permettant leur l'utilisation dans des masques respiratoire.

Nous avons montré que l'activité biocide (bactéricide et virucide) et la quantité de biocide piégé sur les nontissés augmente avec le taux de fonctionnalisation. Or pour l'industrialisation, il est important de limiter les coûts des réactifs, et donc d'utiliser un taux

de fonctionnalisation le plus faible possible, tout en ayant une bonne activité, ce qui a amené à choisir un taux de fonctionnalisation de 5%.

Enfin, l'absence de toxicité des polymères de cyclodextrines et nontissés fonctionnalisés par ces polymères a été montrée mais il est nécessaire de protéger le porteur d'un masque des irritations ou de l'inhalation de molécules biocides.

Nous avons donc réussi à combiner activité biocide, propriétés mécaniques et niveau de résistance respiratoire en fonctionnalisant des nontissés en polypropylène, tout en limitant le surcoût lié à la fonctionnalisation.

Afin de satisfaire aux exigences de pénétration des aérosols et de toxicologie, la solution choisie est l'utilisation d'une ou plusieurs couches fonctionnalisées au sein d'un assemblage dans un masque. Nous avons montré que l'ajout d'une couche en plus des couches filtrantes d'un masque permettait d'atteindre les résultats de pénétration des aérosols et de résistance respiratoire imposés par la norme EN 149. Par ailleurs, le placement de plusieurs couches vierges de chaque côté de la couche fonctionnalisée permettra de limiter l'éventuelle migration de biocides au sein du masque et donc son inhalation par le porteur du masque, ainsi que les problèmes d'irritation. Des études toxicologiques et dermatologiques devront confirmer cette absence de toxicité pour le porteur du masque.

Nous avons levé plusieurs verrous technologiques au cours de ce projet. Tout d'abord, nous avons fonctionnalisé des nontissés filtrants en polypropylène malgré leur faible température de fusion et leur hydrophobie sans en altérer la structure, ce qui permet d'utiliser ces nontissés fonctionnalisés pour fabriquer des masques respiratoires. Cette fonctionnalisation a pu être réalisée grâce à l'optimisation du traitement thermique d'une part et à l'utilisation d'un tensioactif d'autre part.

De plus, l'assemblage de plusieurs couches, certaines biocides, d'autres vierges chargées de la filtration nous a permis d'associer les propriétés d'activité biocide et de filtration au sein d'un masque et ainsi de respecter les conditions imposées par la norme EN 149.

Au cours de ce projet, nous avons apporté une attention particulière à l'aspect écologique de notre travail. La fonctionnalisation par les cyclodextrines est réalisée en milieu aqueux,

sans utilisation de solvant organique. L'étape d'imprégnation par les molécules biocides a été optimisée afin de diminuer la concentration en biocide et ainsi limiter les rejets toxiques liés à cette imprégnation. Ces considérations écologiques présentent également un intérêt économique (limitation des quantités de produits utilisés et des rejets coûteux en traitement).

La diminution de la température, de la durée du traitement thermique et de la durée d'imprégnation par les molécules biocides permettra aussi de limiter les coûts liés à l'étape d'ennoblissement des nontissés.

La réalisation de cette thèse en collaboration entre l'IFTH et l'UMET, m'a permis d'appréhender ce projet selon deux aspects différents et cela m'a été très profitable.

Les nombreux échanges avec les partenaires universitaires et industriels du projet m'ont beaucoup apporté en me permettant de participer à toutes les étapes du projet, jusqu'à la réalisation de prototypes. Par ailleurs, la pluridisciplinarité du projet m'a permis de travailler dans plusieurs domaines (chimie, textile, microbiologie) et de mettre en évidence la complémentarité de ces disciplines.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse font l'objet d'un futur projet qui permettra de transférer les connaissances et technologies utilisées pour fonctionnaliser les nontissés à l'échelle industrielle. Des essais préliminaires, à l'échelle pilote ont permis de fonctionnaliser en ligne plusieurs dizaines de mètres de Meltblown, puis d'utiliser ces nontissés fonctionnalisés pour fabriquer des prototypes de masques. Il sera cependant nécessaire d'adapter les conditions de fonctionnalisation de l'échelle laboratoire à une échelle industrielle.

Par ailleurs, il sera nécessaire de valider les aspects dermatologiques et toxicologiques du masque afin de s'assurer qu'il ne présente aucun risque pour la santé du porteur.

BIBLIOGRAPHIE

Abdel-Halim, E.S., M. Fouda, I. Hamdy, F.A. Abdel-Mohdy, et S.M. El-Sawy. «Incorporation of chlorohexidin diacetate into cotton fabrics grafted with glycidyl methacrylate and cyclodextrin.» *Carbohyd. Polym.*, 2010: 47–53.

Albrecht, V., A. Janke, E. Nemeth, S. Spange, G. Schubert, and F. Simon. "Some aspects of the polymers' electrostatic charging effects." *J. Electrostat.*, 2009: 7–11.

Badrossamay, M.R., and G. Sun. "Preparation of rechargeable biocidal polypropylene by reactive extrusion with diallylamino triazine." *Eur. Polym. J.*, 2008: 733–742.

Bakkour, Y. *Etude par RMN des complexes d'inclusion avec des cyclodextrines natives et polymérisées*. Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille: , 2005.

Balazy, A., M. Toivola, A. Adhikari, S. Sivasubramani, T. Reponen, et S. Grinshpun. «Do N95 respirators provide 95% protection level against airborne viruses, and how adequate are surgical masks?» *Am. J. Infect. Control*, 2006: 51-57.

Bellringer, M.E., T.G. Smith, R. Read, C. Gopinath, et Ph. Olivier. « β -Cyclodextrin: 52-Week toxicity studies in the rat and dog.» *Food Chem. Toxicol.*, 1995: 367-376.

Bemer, D., R. Regnier, S. Calle, D. Thomas, X. Simon, et J.C. Appert-Collin. *Filtration des aérosols - Performance des médias filtrants*. INRS: Hygiène et sécurité du travail, 2006.

Bhardwaj, N., Kundu, S.C. «Electrospinning : A fascinating fiber fabrication technique.» *Biotechnol. Adv.*, 2010.

Bierdermann, K., F. Deng, S. King, et A. Middleton. Antiviral face mask and filter material. Brevet WO2008/009651. 2007.

Blanchemain, N. «Etude de la biocompatibilité et du greffage de cyclodextrines sur les prothèses vasculaires en PET.» Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 2005.

Blanchemain, N., F. Chai, C. Neut, T. Laurent, V. Krump-Konvalinkova, M. Morcellet, S. Haulon, B. Martel, C.J. Kirkpatrick, et H.F. Hildebrand. «Polyester vascular prostheses

modified with cyclodextrins and activated with antibiotics : cytotoxicity and microbiological evaluation.» *Acta Biomater.*, 2008: 1725-1733.

Blanchemain, N., S. Haulon, B. Martel, M. Traisnel, M. Morcellet, et H.F. Hildebrand. «Vascular PET prosthesis surface modification with cyclodextrin coating : development of a new drug delivery system.» *Eur. J. Vasc. Endovasc. Surg.*, 2005: 628-632.

Blanchemain, N., S. Haulon, F. Boschin, E. Marcon-Bachary, M. Traisnel, M. Morcellet, H.F. Hildebrand, et B. Martel. «Vascular prostheses with controlled release of antibiotics - Part 1 : Surface modifications with cyclodextrins of PET vascular prostheses.» *Biomol. Eng.*, 2007: 149-153.

Blanchemain, N., S. Haulon, F. Boschin, M. Traisnel, M. Morcellet, B. Martel, et H.F. hildebrand. «Vascular prostheses with controlled release of antibiotics - Part 2 : In vivo biological evaluation of vascular prostheses treated by cyclodextrins.» *Biomol. Eng.*, 2007: 143-148.

Blanchemain, N., S. Haulon, F. Chai, V. Krump-Konvalinkova, M. Morcellet, B. Martel, M. Traisnel, C.J. Kirkpatrick, et H.F. Hildebrand. «Biological behaviour of an endothelial cell line (HPMEC) on vascular prostheses with hydroxypropylgamma-cyclodextrin (HPg-CD) and hydroxypropylbeta-cyclodextrin (HPb-CD).» *J. Mater. Sci. ; Mater. Med.*, 2008: 2515-2523.

Blanchemain, N., S. Haulon, T. Laurent, M. Traisnel, C. Neut, J. Kirkpatrick, H.F. Hildebrand, M. Morcellet, et B. Martel. «In vitro study of a HP γ -CD cyclodextrin grafted PET vascular prosthesis for application as antiinfectious drug delivery system.» *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2007: 675-681.

Blanchemain, N., Y. Karrout, N. Tabary, C. Neut, M. Bria, J. Siepmann, H.F. Hildebrand, et B. Martel. «Methyl-b-cyclodextrin modified vascular prosthesis: Influence of the modification level on the drug delivery properties in different media.» *Acta Biomater.*, 2011: 304-314.

Bolduc, N. Microbicidal air filter. Brevet WO2004/108249. 2004.

Boschin, F., N. Blanchemain, M. Bria, E. Delcourt-Debruyne, M. Morcellet, et H.F. Hildebrand. «Improved drug delivery properties of PVDF membranes functionalized with β -cyclodextrin - Application to guided tissue regeneration in periodontology.» *J. of Biomed. Mater. Res.*, 2006: 78-95.

Brosseau, L.M., N.V. McCullough, et D. Vesley. «Bacterial survival on respirator filters and surgical masks.» *Journal of the american biological safety association*, 1997: 32-43.

Brosseau, L.M., S.K. Chen, D. Vesley, and J.H. Vincent. "System design and test method for measuring respirator filter efficiency using mycobacterium aerosols." *J. Aerosol Sci.*, 1994: 1567-1577.

Brown, R.C. *Air Filtration*. : Pergamon Press, 1993.

Buschmann, H., and E. Schollmeyer. Textile material finished with polymeric cyclodextrins and method for the production thereof. Patent US0260905. 2005.

Caillier, L., E. Taffin de Givenchy, R. Levy, Y. Vandenberghe, S. Geribaldi, et F. Guittard. «Synthesis and antimicrobial properties of polymerizable quaternary ammoniums.» *Eur. J. Med. Chem.*, 2009: 3201–3208.

Centre de coordination de la lutte contre les infections nosocomiales de l'Interrégion Paris-Nord. «Antiseptiques et désinfectants.» Mai 2000.

Chang, M.C., R.Y. Horng, H. Shao, et Y.J. Hu. «Performance and filtration characteristics of non-woven membranes used in a submerged membrane bioreactor for synthetic wastewater treatment.» *Desalination*, 2006: 8-15.

Chen, Z., J. Luo, and Y. Sun. "Biocidal efficacy, biofilm-controlling function, and controlled release effect of chloromelamine-based bioresponsive fibrous materials." *Biomaterials*, 2007: 1597–1609.

Cheng, Y.J., and S.Y. Sen. Face mask structure. Patent US2009/084384. 2009.

Chocron, S., A. Pintor, F. Galvez, C. Rosello, D. Cendon, et V. Sanchez-Galvez. «Lightweight polyethylene non-woven felts for ballistic impact applications: Material characterization.» *Compos. Part B*, 2008: 1240-1246.

Dalton, P.D., D. Grafahrend, K Klinkhammer, et D. Klee. «Electrospinning of polymer melts: Phenomenological observations.» *Polymer*, 2007: 6823-6833.

Ducoroy, L. «Modification de fibres de polyester pour l'obtention de textiles échangeurs d'ions : Application à la dépollution métallique des eaux.» Thèse de doctorat, Université de Sciences et Technologies de Lille 1, 2006.

Ducoroy, L., B. Martel, M. Bacquet, et M. Morcellet. «Cation exchange finishing of nonwoven polyester with polycarboxylic acids and cyclodextrins.» *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007: 3730-3738.

—. «Ion exchange textiles from the finishing of PET fabrics with cyclodextrins and citric acid for the sorption of metallic cations in water.» *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2007: 271-277.

Ducoroy, L., M. Bacquet, B. Martel, et M. Morcellet. «Removal of heavy metals from aqueous media by cation exchange nonwoven PET fabrics modified with β -cyclodextrin and polycarboxylic acids β .» *React. and Funct. Polym.*, 2008: 594-600.

EDANA. «Annual statistics 2007.» 2007 European Nonwovens Production and Deliveries, Brussels, 2008.

—. *Web formation*. EDANA. 2008. www.edana.org (accès le Février 25, 2010).

El Ghouli, Y., B. Martel, A. El Achari, C. Campagne, L. Razafimahefa, et I. Vroman. «Improved dyeability of polypropylene fabrics finished with β -cyclodextrin—citric acid polymer.» *Polym. J.*, 2010: 804-811.

El Ghouli, Y., B. Martel, M. Morcellet, C. Campagne, A. El Achari, et S. Roudesli. «Mechanical and physico-chemical characterization of cyclodextrin finished polyamide fibers.» *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2007: 47-52.

El Ghouli, Y., N. Blanchemain, T. Laurent, C. Campagne, A. El Achari, S. Roudesli, M. Morcellet, B. Martel, et H.F. Hildebrand. «Chemical, biological and microbiological evaluation of cyclodextrin finished polyamide inguinal meshes.» *Acta Biomater.*, 2008: 1392–1400.

Farias, T., L.C. Menorval, J. Zajac, et A. Rivera. «Solubilization of drugs by cationic surfactants micelles: Conductivity and ^1H NMR experiments.» *Colloid Surface A*, 2009: 51-57.

Fauchère, J.L. *Bactériologie générale et médicale*. : Ellipses, 2002.

Gould, S., and R. Scott. "2-Hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP- β -CD): A toxicology review." *Food Chem. Toxicol.*, 2005: 1451-1459.

Gumusderelioglu, M., and H. Turkoglu. "Biomodification of non-woven polyester fabrics by insulin and RGD for use in serum-free cultivation of tissue cells." *Biomaterials*, 2002: 3927–3935.

Hamilton, M.A., R.C. Russo, and R.V. Thurston. "Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays." *Environ. Sci. Technol.*, 1977: 714-719.

Haulon, S., N. Blanchemain, F. Boschini, E. Marcon-Bachari, M. Traisnel, M. Morcellet, H.F. Hildebrand, et B. Martel. «Vascular prostheses with controlled release of antibiotics. Part 1: Surface modification with cyclodextrins of PET prostheses.» *Biomol. Eng.*, 2007: 149–153.

Hildebrand, H.F., N. Blanchemain, G. Mayer, Y.M. Zhang, O. Melnyk, M. Morcellet, et B. Martel. «Functionalization of biomaterials.» *Key Eng. Mat.*, 2005: 47-50.

Hirotsu, T. «Plasma graft polymerization of glycidyl methacrylate and cyclodextrin immobilization.» *Thin solid film*, 2006: 173-175.

Hoang Thi, T.H., F. Chai, S. Leprêtre, N. Blanchemain, B. Martel, F. Siepmann, H.F. Hildebrand, J. Siepmann, et M.P. Flament. «Bone implants modified with cyclodextrin: Study of drug release in bulk fluid and into agarose gel.» *Int. J. Pharm.*, 2010: 74–85.

Hoffman, D., D.W. Koenig, P. Schorr, A. Spencer, A. Yahiaoui, et A. Dobson. Antimicrobial treatment of nonwoven materials for infection control. Brevet WO2007/027858. 2007.

Homayoni, H., S. Abdolkarim, H. Ravandi, et M. Valizadeh. «Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization.» *Carbohydr. Polym.*, 2009: 656–661.

Huang, S.H., C.W. Chen, C.P. Chang, C.Y. Lai, et C.C. Chen. «Penetration of 4.5 nm to 10 µm aerosol particles through fibrous filters.» *J. Aerosol Sci.*, 2007: 719-727.

IFTH. *Les non-tissés de A à Z*. Lyon: Document interne, 2005.

Influenza-H5N1.org. <http://influenza.h5n1.over-blog.com/5-categorie-215767.html> (accès le 08 30, 2010).

Ishida, I. Mask. Brevet US2005/0172968. 2005.

Iwamoto, T., N. Takeuchi, M. Ishigami, et H. Teraoka. Filter for mask and mask formed using the same. Brevet WO2008/041726. 2008.

Jicsinszky, L., E. Hashimoto, E. Fenyvezy, et A. Ueno. *Compr. Sup. Chem.*, 1996.

Job, P. *Ann. Chim.*, 1928: 113-203.

Joly, B. «La résistance microbienne à l'action des antiseptiques et désinfectants.» Dans *Antiseptie et désinfection*, de J. Fleurette, J. Freney et M.E. Reverdy, 52-65. : Eska, 1995.

Kang, Y.M., K.H. Kim, Y.J. Seol, et S.H. Rhee. «Evaluations of osteogenic and osteoconductive properties of a non-woven silica gel fabric made by the electrospinning method.» *Acta Biomater.*, 2009: 462–469.

Kubik, D.A., and C.I. Davis. Melt-blown fibrous electrets. Patent US4215682. 1980.

Le Coq, L. «Elimination des particules.» *Techniques de l'Ingénieur - G1710*, 2006.

Le Thuaut, P., B. Martel, G. Crini, U. Maschke, X. Coqueret, et M. Morcellet. «Grafting of cyclodextrins onto polypropylene nonwoven fabrics for the manufacture of reactive filters - Part 1 : Synthesis parameters.» *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000: 2118-2125.

Leclercq, L., V. Nardello-Rataj, G. Rauwel, et J.M. Aubry. «Structure-activity relationship of cyclodextrin/biocidal double-tailed ammonium surfactant host-guest complexes : Towards a delivery molecular mechanism ?» *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2007: 265-275.

Lemaître, J. Combination of fibers and a rubbery binder forming a flexibal aerated layer. Brevet WO1997/005313. 1997.

Lemelson, J. Face mask and method. Brevet US4856509. 1989.

Leprêtre, S., F. Boschini, N. Tabary, M. Bria, B. Martel, N. Blanchemain, H.F. Hildebrand, M. Morcellet, et E. Delcourt-Debruyne. «Guided tissue regeneration membranes with controlled delivery properties of chlorhexidine by their functionalization with cyclodextrins.» *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2007: 297-302.

«Les bactéries.» *Cours de microbiologie de la faculté libre de médecine de Lille*. <http://anne.decoster.free.fr/bagene/bacterie.htm> (accès le 01 23, 2011).

Lina, B.A.R., and A. Bär. "Subchronic (13-week) oral toxicity study of α -cyclodextrin in dogs." *Regul. Toxicol. Pharm.*, 2004: 27-33.

Martel, B., D. Ruffin, J.M. Hougard, et M. Morcellet. «Cyclodextrins as promoters of capture and prolonged release of active substances : textile finishing processes and application to insect proofing fibers.» *Proc. XIIIth International Cyclodextrin Symposium*. Montpellier, 2004. 639-646.

Martel, B., D. Ruffin, M. Morcellet, M. Weltrowski, et Y. Lechiri. «Water soluble polymers and gels from polycondensation between cyclodextrins dans polycarboxylic acids : Study of the preparation parameters.» *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005: 433-442.

Martel, B., M. Morcellet, D. Ruffin, F. Vinet, et M. Weltrowski. «Capture and release of fragrances by cyclodextrins by using polycarboxylic acids as crosslinking agents.» *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2002: 439-442.

Martel, B., M. Morcellet, D. Ruffin, L. Ducoroy, et M. Weltrowski. «Finishing of Polyester Fabrics with Cyclodextrins and Polycarboxylic Acids as Crosslinking Agents.» *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2002: 443-446.

Martel, B., M. Weltrowski, D. Ruffin, et M. Morcellet. «Grafting of cyclodextrins onto polypropylene nonwoven fabrics for the manufacture of reactive filters - Part 3 : Study of the sorption properties.» *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002: 1771-1778.

—. «Polycarboxylic Acids as Crosslinking Agents for Grafting Cyclodextrins onto Cotton and Wool Fabrics: Study of the Process Parameters.» *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002: 1449-1456.

Martel, B., P. Le Thuaut, G. Crini, M. Morcellet, A.M. Naggi, U. Maschke, S. Bertini, C. Vecchi, X. Coqueret, et G. Torri. «Grafting of cyclodextrins onto polypropylene nonwoven fabrics for the manufacture of reactive filters - Part 2 : Characterisation.» *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000: 2166-2173.

Matsushita, M., K. Otsuki, H. Takakuwa, et R. Tsunukuni. Antiviral substance, antiviral fiber and antiviral fiber structure. Brevet WO2009/104760. 2009.

McIntire, K.B. «Spunmelt supply shift.» Février 2008: 44-52.

Messier, J.P. Process for the immobilization of particles in a three dimensional matrix structure. Brevet WO2001/055494. 2001.

Nava-Ortiz, C.A.B, G. Burillo, E. Bucio, et C. Alvarez-Lorenzo. «Modification of polyethylene films ba radiation grating of glycidyl methacrylate and immobilization of beta-cyclodextrin.» *Radiat. Phys. Chem.*, 2009: 19-24.

Nonomura, A. Virucidal/germicidal mask. Brevet WO2007/120509. 2007.

«Norme Européenne EN 149:2001.» *Appareils de protection respiratoire - Demi-masques filtrants contre les particules - Exigences, essais marquage.* CEN: Comité Européen de Normalisation, 2001.

«Norme ISO/DIS 22611:2003.» *Résistance à la pénétration d'aérosols biologiquement contaminés.* CEN: Comité européen de normalisation, 2003.

«Norme NF EN 481.» *Atmosphères des lieux de travail - Définition des fractions de taille pour le mesurage des particules en suspension dans l'air.* Comité Européen de Normalisation: AFNOR, Novembre 1993.

«Norme NF EN ISO 13934-1.» *Textiles - Propriétés des étoffes en traction.* CEN: Comité Européen de Normalisation, 1999.

Nunez, O., E. Moyano, and M.T. Galceran. "Determination of quaternary ammonium biocides by liquid chromatography–mass spectrometry." *J. Chromatogr. A*, 2004: 89–95.

Patil, S., M. Turmine, V. Peyre, G. Durand, et B. Pucci. «Study of beta-cyclodextrin/fluorinated trimethyl ammonium bromide surfactant inclusion complex by fluorinated surfactant ion selective electrode.» *Talanta*, 2007: 72-77.

Payen, J. *Etude et développement de structures fibreuses nontissées dédiées à la filtration de particules fines dans l'air.* Thèse de doctorat, Laboratoire Génie & Matériaux TEXTiles (GEMTEX) de l'École Nationale Supérieure des Arts & Industries Textiles (ENSAIT), Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, Roubaix: , 2009.

Reverdy, M.E. «Les ammonium quaternaires.» Dans *Antiseptie et désinfection*, de J. Fleurette, J. Freney et M.E. Reverdy, 174-198. Eska, 1995.

Richardson, A., and K. Hofacre. "Comparison of filtration efficiency of a N95 filtering facepiece respirator and surgical mask against viral aerosols." Juin 2010.

Ruffin, D. «Polymérisation et greffage sur fibres textiles de cyclodextrines par réticulation au moyen d'acides polycarboxyliques. Etude des procédés et applications.» Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et technologies de Lille, 2002.

Scott, C.P., and P.A. Higham. "Antibiotic bone cement for the treatment of *Pseudomonas aeruginosa* in joint arthroplasty: Comparison of tobratobramycin and gentamicin-loaded cements." *J. Biomed. Mater. Res.* no. 64B. 2003. 94-98.

Scott, R.L. "Some comments on the Benesi-Hildebrand equation." *Rec. Trav. Chim.*, 1956: 787-789.

Sun, D.Z., S-B Wang, X.L. Wei, and B.L. Yin. "A microcalorimetric study of β -cyclodextrin with 3-alkoxyl-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium bromides in aqueous solutions." *J. Chem. Thermodynamics*, 2005: 431–436.

Sun, G., and M.R. Badrossamay. Biocidal fibers. Patent US2009/0197084. 2009.

—. "Acyclic halamine polypropylene polymer: Effect of monomer structure on grafting efficiency, stability and biocidal activities." *React. Funct. Polym.*, 2008: 1636–1645.

Swanson, M.J. Virus inactivating coatings. Brevet US5783502. 1998.

Szejtli, J., B. Zsádon, E. Fenyvesi, N. Horváth, K. Otta, and F. Tüdőes. Sorbent of cellulose basis capable of forming inclusion complexes and a process for preparation thereof. Patent US4357468. 1982.

Szente, L., and J. Szejtli. "Highly soluble cyclodextrin derivatives: chemistry, properties, and trends in development." *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 1999: 17-28.

Tabary, N., S. Leprêtre, F. Boschin, N. Blanchemain, C. Neut, E. Delcourt-Debruyne, B. Martel, M. Morcellet, et H.F. Hildebrandt. «Functionalization of PVDF membranes with carbohydrate derivatives for the controlled delivery of chlorhexidin.» *Biomol. Eng.*, 2007: 472–476.

Takagi, S., N. Sugihara, and S. Nakano. Iodin-containing fine fiber. Patent WO2008/081718. 2008.

Takashima, S., et M. Iida. Sheets to be used in filters, masks and so on having bactericidal effect. Brevet WO2006/049067. 2006.

Thomas, A.G. Electrically charged material. Patent US2740184. 1956.

Thompson, C.J., G.G. Chase, A.L. Yarin, et D.H. Reneker. «Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model.» *Polymer*, 2007: 6913-6922.

Til, H.P., and A. Bär. "Subchronic (13-Week) Oral Toxicity Study of γ -Cyclodextrin in Dogs." *Regul. Toxicol. Pharm.*, 1998: 159-165.

Tsai, P., and L. Wadsworth. Method and apparatus for the electrostatic charging of a web or film. Patent US5401446. 1995.

Uyar, T., R. Havelund, Y. Nur, J. Hacaloglu, J. Besenbacher, and P. Kingshott. "Molecular filters based on cyclodextrin functionalized electrospun fibers." *J. Membrane Sci.*, 2009: 129-137.

Vaidyanathan, R., K. Kalishwaralal, S. Gopalram, et S. Gurunathan. «Nanosilver—The burgeoning therapeutic molecule and its green synthesis.» *Biotechnol. Adv.*, 2009: 924–937.

Villiers, A. *Sur la transformation de la fécule en dextrine par le ferment butyrique.* : Compt. Rend. Fr. Acad. Sci., 1891.

Weltrowski, M., M. Martel, and M. Morcellet. Fiber with improved complexation qualities and cation-exchange properties. Patent US7048769. 2006.

Weltrowski, M., M. Morcellet, and M. Martel. Cyclodextrin polymers and/or cyclodextrin derivatives with complexing properties and ion-exchange properties and method for the production thereof. Patent US6660804. 2003.

Wood, A., and D. Payne. "The action of three antiseptics/disinfectants against enveloped et non-enveloped viruses." *J. Hosp. Infect.*, 1998: 283-295.

Wood, W. A barrier material comprising a thermoplastic and a compatible cyclodextrin derivative. Brevet WO1996/000260. 1996.

Yi, L., L. Fengzhi, and Z. Qingyong. "Numerical simulation of virus diffusion in facemask during breathing cycles." *Int. J. Heat Mass Tran.*, 2005: 4229–4242.

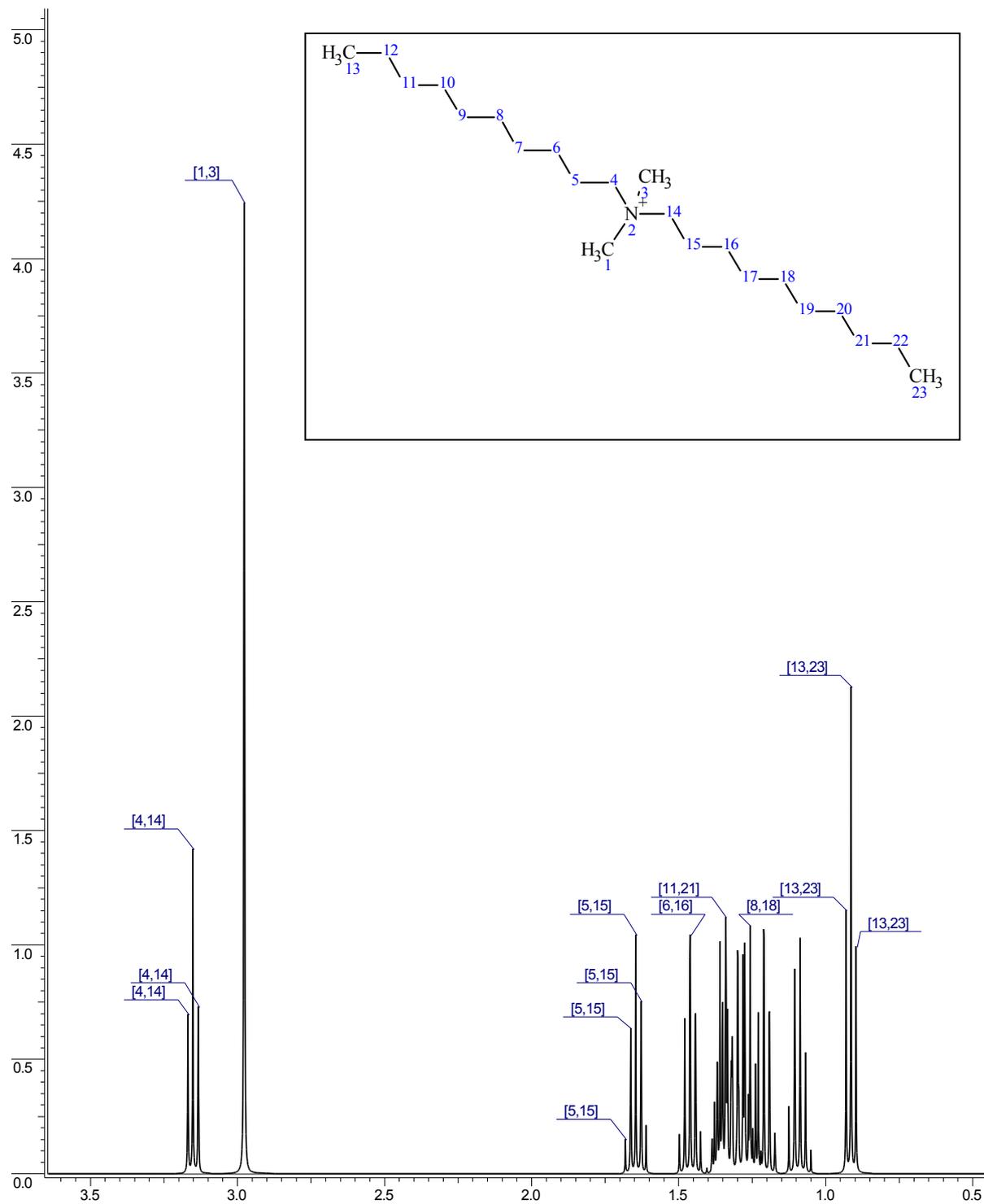
Zheng, Y. Gauze mask structure. Brevet CN2008/10169209. 2008.

Zheng, Y. Gauze mask Structure. Brevet CN2011/32020. 2011.

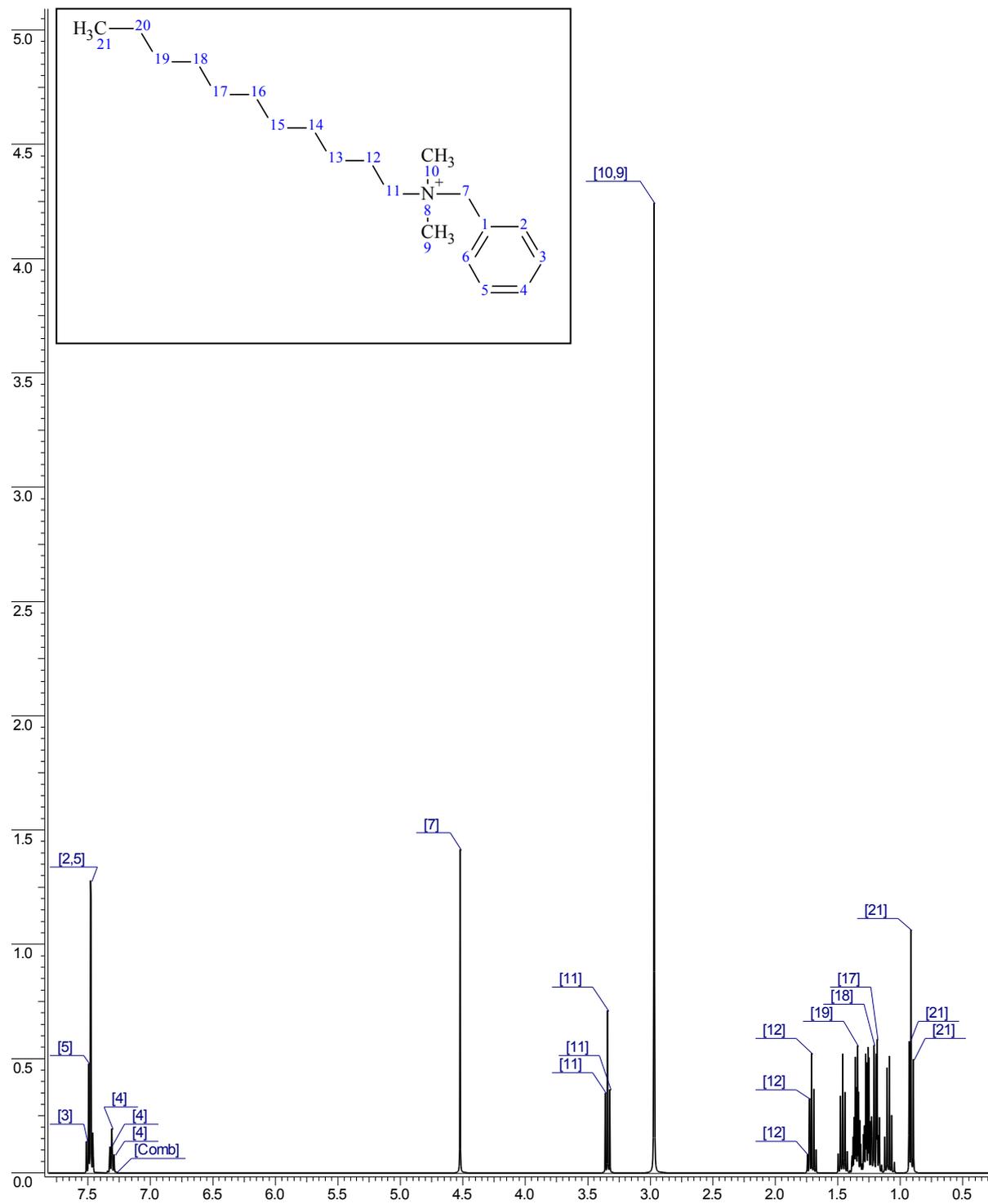
ANNEXES

Annexe 1 : Spectre RMN ^1H théorique de la molécule biocide A	192
Annexe 2 : Spectre RMN ^1H théorique de la molécule biocide B	193
Annexe 3 : Variation de déplacements chimiques des protons de l'HP β CD ainsi que des protons du biocide B selon le rapport $[\text{HP}\beta\text{CD}] / [\text{Biocide A}]$ (concentration totale 5 mM) 194	
Annexe 4 : Variation de déplacements chimiques des protons de l'HP β CD ainsi que des protons du biocide B selon le rapport $[\beta\text{CD}] / [\text{Biocide B}]$ (concentration totale 5 mM).....	194
Annexe 5 : Mesures CMI des biocides A et B	195

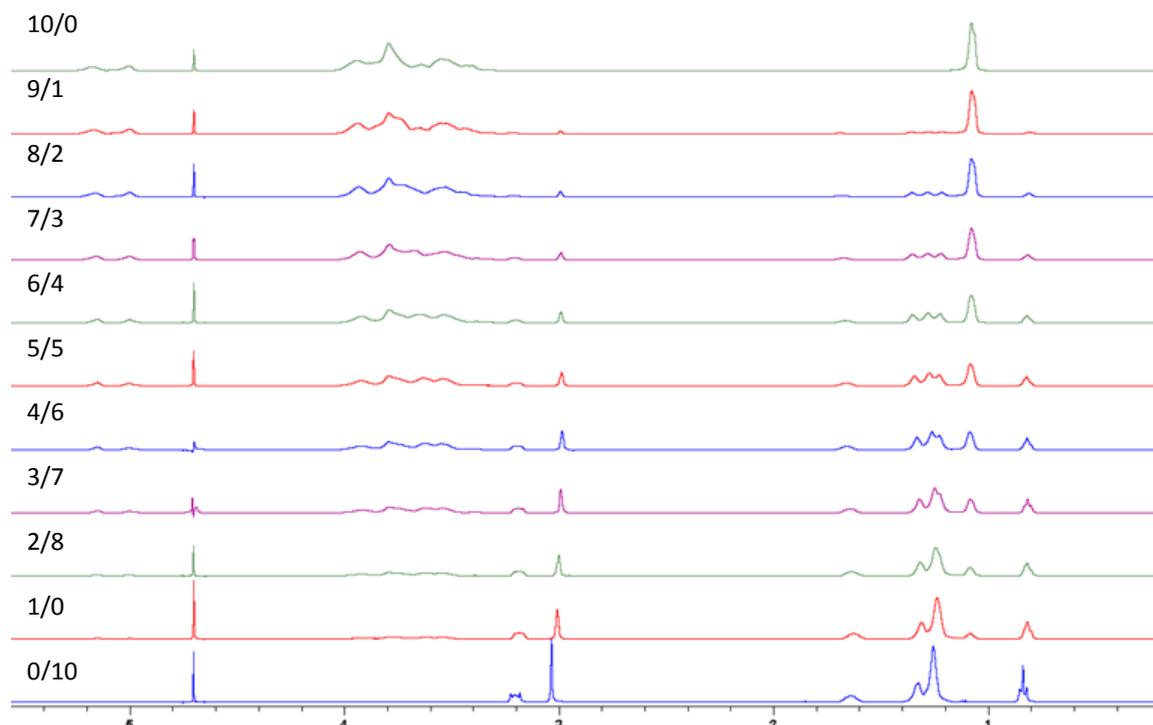
Annexe 1 : Spectre RMN ^1H théorique de la molécule biocide A



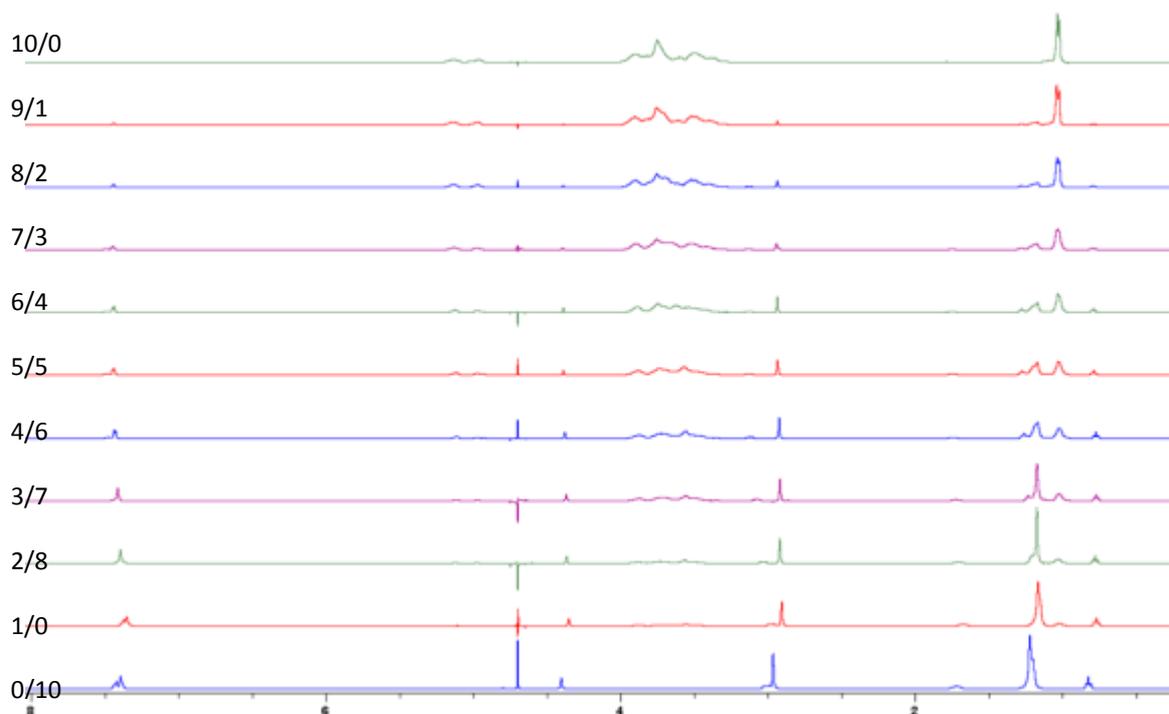
Annexe 2 : Spectre RMN ^1H théorique de la molécule biocide B



Annexe 3 : Variation de déplacements chimiques des protons de l'HP β CD ainsi que des protons du biocide B selon le rapport [HP β CD] / [Biocide A] (concentration totale 5 mM)



Annexe 4 : Variation de déplacements chimiques des protons de l'HP β CD ainsi que des protons du biocide B selon le rapport [β CD] / [Biocide B] (concentration totale 5 mM)



Annexe 5 : Mesures CMI des biocides A et B

Biocide A	1000	ppm		Effet bactéricide
Biocide B	1000	ppm		Absence d'effet

nb dilution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
-------------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----

Biocide A	500	250	125	62,5	31,25	15,625	7,8125	3,90625	1,953125	0,9765625	0,48828125
<i>S aureus</i>											
<i>S epidermidis</i>											
<i>E Coli</i>											
<i>Enterococcus</i>											

Biocide B	500	250	125	62,5	31,25	15,625	7,8125	3,90625	1,953125	0,9765625	0,48828125
<i>S aureus</i>											
<i>S epidermidis</i>											
<i>E Coli</i>											
<i>Enterococcus</i>											