

N° d'ordre 3202

**Université des Sciences et Technologies de Lille**

U.F.R de Chimie

**THESE**

Pour l'obtention du grade de Docteur en Chimie  
Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire



Présentée et soutenue devant la commission d'examen par

**Delphine RUFFIN**

Le 28 novembre 2002

---

POLYMERISATION ET GREFFAGE SUR FIBRES TEXTILES DES CYCLODEXTRINES  
PAR RETICULATION AU MOYEN D'ACIDES POLYCARBOXYLIQUES. ETUDE DES  
PROCEDES ET APPLICATIONS.

---

*Directeur de thèse : Bernard Martel*

*Président du Jury*

M. Christian Rolando, Directeur de Recherches CNRS

*Rapporteurs*

M. Pierre Viallier, Professeur à l'ENSITM

M. Eric Monflier, Professeur à l'Université d'Artois

*Examineurs*

M<sup>elle</sup> Dominique Duchêne, Professeur à l'Université de Paris Sud

M. Jean-Marc Hougard, Directeur de Recherches à l'IRD

M. Michel Morcellet, Professeur à l'IUT de Génie Biologique de l'USTL

M. Bernard Martel, Professeur à l'USTL

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, dirigé par Monsieur Xavier Copuret, Professeur à l'École Nationale de Chimie Supérieure de Lille, que je remercie de m'avoir accueillie. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude.*

*Je tiens à remercier Monsieur Michel Marcellet, Professeur à l'UNL de Genie Biologique de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, non seulement pour m'avoir proposée ce sujet de recherche et de m'avoir fait confiance en m'acceptant au sein de son équipe. Mais également pour son tempérament chaleureux, ses encouragements, son aide et sa disponibilité pour les problèmes informatiques, que j'ai pu rencontrer. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de mes plus vifs remerciements.*

*Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Bernard Martel, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, qui est à l'origine de ce travail, de m'avoir encadrée durant mes cinq années passées au laboratoire. Je lui suis sincèrement reconnaissante de sa contribution dans la correction de ce mémoire.*

*J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Monsieur Pierre Thallier, Professeur à l'ENSTIM, et à Monsieur Eric Morlier, Professeur à l'Université d'Artois, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce mémoire en acceptant d'en être rapporteurs.*

*Je remercie Monsieur Christian Rolandt, Directeur de Recherches CNRS, de présider le jury de cette thèse.*

*Je suis reconnaissante et honorée de la participation à ce jury de Mademoiselle Dominique Duchêne, Professeur à l'Université de Paris Sud et de Monsieur Jean-Marc Fougard, Directeur de Recherches à l'INRA.*

*Je remercie :*

*Nadine Egels, pour sa gentillesse et les petites discussions égayant les journées.*

*Jean-Paul Quenon, pour sa disponibilité pour les dépannages techniques.*

*Lucas Sannier, qui m'a permis de réaliser l'étude par MEB des échantillons textiles, mais également pour son amitié qui a perduré au-delà de son départ du laboratoire.*

*Juana Luna Carlos, pour son amitié, les moments de détente et les matchs de tennis, qui ont permis de surmonter les périodes difficiles.*

*L'associe dans une même pensée, l'ensemble du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, pour sa collaboration et pour l'ambiance qui y règne. Merci à Monsieur Frédéric Cazaux, Maître de conférences à l'Ecole Nationale de Chimie Supérieure de Lille, qui n'a pas oublié durant ses déplacements, le petit souvenir augmentant ma collection.*

*Enfin un grand merci à mes parents, ma famille et mes chiens, de m'avoir soutenue et réconfortée pendant les coups de blues, d'avoir su apporter les conditions nécessaires à l'aboutissement de toutes ces années d'études et surtout d'avoir supporté mon humeur désastreuse très fréquente pendant la rédaction de ce manuscrit.*

# SOMMAIRE

ABREVIATIONS.....	I
INTRODUCTION GENERALE.....	3

---

## PREMIERE PARTIE : BIBLIOGRAPHIE

---

INTRODUCTION.....	6
-------------------	---

### Chapitre 1 : Les CD : structure, propriétés et applications

I INTRODUCTION.....	8
II HISTORIQUE.....	8
2.1 Période de découverte : 1891 aux années 30.....	9
2.2 Etudes des cyclodextrines et des complexes d'inclusion : années 30-70.....	9
2.3 Production industrielle et applications des cyclodextrines : années 70 à nos jours.....	10
III NOMENCLATURE.....	11
IV OBTENTION.....	11
V STRUCTURE.....	13
VI PROPRIETES.....	16
6.1 Complexe d'inclusion.....	17
6.2 Compatibilité géométrique.....	17
6.3 Polarité.....	18
6.4 Préparation.....	18
6.5 Etude du mécanisme d'encapsulation.....	19
6.6 Conséquences de l'inclusion.....	21
VII APPLICATIONS.....	21
7.1 Applications diverses.....	22
7.2 Pharmaceutique.....	24
7.2.1 Formulation.....	24
7.2.2 Stockage.....	25
7.2.3 Séparation d'énantiomères.....	25
7.2.4 Biodisponibilité.....	25
7.3 Agrochimique.....	27
7.4 La complexation d'insecticides et répulsifs.....	29
7.5 Les textiles « actifs » à base de CD.....	33
7.5.1 Les cyclodextrines en tant qu'auxiliaires.....	34
7.5.2 Les CD déposées sur les fibres.....	35
7.5.3 Finition permanente par les CD.....	36
7.5.3.1 Fongicide, bactéricide, antimicrobien.....	37
7.5.3.2 Parfums.....	37
7.5.3.3 Médicaments.....	37
7.5.3.4 Polluants.....	37
7.5.3.5 Répulsifs, insecticides.....	38
7.5.3.6 Autres.....	38
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	39

## Chapitre 2 : Greffage, polymérisation et matériaux à base de CD

INTRODUCTION .....	47
II LES POLYMERES LINEAIRES.....	49
2.1 Polymérisation de dérivés de cyclodextrine.....	49
2.2 Greffage de la cyclodextrine sur un prépolymère fonctionnel.....	51
2.3 Copolymérisation.....	53
III LES POLYMERES RETICULES.....	54
IV LES CYCLODEXTRINES IMMOBILISEES CHIMIQUEMENT SUR SUPPORTS MACROMOLECULAIRES .....	60
4.1 Supports synthétiques.....	60
4.2 Supports naturels.....	63
V LES CYCLODEXTRINES IMMOBILISEES PHYSIQUEMENT SUR SUPPORTS MACROMOLECULAIRES .....	66
5.1 Par évaporation.....	66
5.2 Par incorporation à l'état fondu.....	67
5.3 Par enrobage.....	67
VI APPLICATIONS DES CD GREFFEES OU POLYMERISEES.....	69
VII CONCLUSION .....	70
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	71

## Chapitre 3 : Les différents modes d'applications des CD sur les textiles

I INTRODUCTION.....	77
II PROCEDES PHYSIQUES.....	78
III GREFFAGE COVALENT.....	80
3.1. CD native et agents de greffage.....	81
3.1.1 Greffage par l'épichlorhydrine.....	81
3.1.2 Greffage par le GMA.....	82
3.2. Les dérivés de CD.....	83
3.2.1 Dérivé acrylique.....	83
3.2.2 Dérivé monochlorotriazole.....	85
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	87

## Chapitre 4 : La réaction de réticulation des fibres cellulosiques par les acides polycarboxyliques (PCA)

I INTRODUCTION.....	89
II FINITION A BASE DE FORMOL.....	89
III FINITION SANS FORMOL.....	92
IV FINITION PAR LES ACIDES POLYCARBOXYLIQUES (PCA).....	94
4.1 Réaction.....	95
4.2 Les différents PCA.....	98
4.2.1 Réduction de la concentration en BTCA par addition de triacides.....	100
4.2.2 Utilisation de triacides $\alpha$ hydroxylés modifiés.....	101
4.2.3 Diacides polymérisables.....	102
4.3 Les différents catalyseurs.....	103
4.4 Inconvénients des PCA.....	107
4.4.1 Jaunissement.....	107
4.4.2 Propriétés mécaniques.....	110
V CONCLUSION .....	112
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	113

## Chapitre 5 : Les textiles imprégnés et leur rôle prépondérant dans la lutte antipaludéenne

I INTRODUCTION.....	118
II GENERALITES.....	118
III TEXTILES DITS « INTELLIGENTS » .....	119
3.1 Les UV bloquants.....	119
3.2 Les thermorégulants.....	120
3.3 Les absorbeurs de mauvaises odeurs .....	120
3.4 Les bioactifs.....	121
3.4.1 Généralités .....	121
3.4.2 La microencapsulation.....	125
3.4.2.1 Matériau macromoléculaire utilisé .....	126
3.4.2.2 Particule encapsulante.....	126
3.4.2.3 Fabrication.....	127
3.4.2.4 Application de la microencapsulation dans le domaine textile.....	127
3.4.3 Le greffage .....	127
3.4.3.1 Greffage radiochimique.....	128
3.4.3.2 Greffage chimique .....	128
3.5 Les antimoustiques .....	131
IV LES MOLECULES ANTIMOUSTIQUES .....	132
4.1 Les répulsifs.....	132
4.1.1 Application simultanée de répulsif cutané et de vêtements imprégnés d'insecticide.....	132
4.1.2 Les différents répulsifs.....	134
4.1.2.1 Les naturels : citronnelle, Quwenling, lemon leaves, peppermint lavender... ..	135
4.1.2.2 Les dialkylphtalates (1929).....	135
4.1.2.3 L'indalone (1937).....	135
4.1.2.4 Le 2-éthyl-1,3-hexanediol (EHD) ou Rutgers 612 (1935).....	135
4.1.2.5 Le DEET .....	136
4.1.3 Nouvelles stratégies pour augmenter la durée de vie. ....	138
4.1.3.1 Les nouveaux répulsifs.....	138
4.1.3.2 Formulations de DEET .....	139
4.2 Les Insecticides .....	141
4.2.1 Classification.....	143
4.2.2 Mode d'action .....	144
V LES TEXTILES ANTIMOUSTIQUES (TAM).....	145
5.1 Introduction .....	145
5.2 Historique des textiles antimoustiques .....	149
5.3 Les différents supports et imprégnations .....	150
5.4 Les différents moyens d'imprégnation .....	152
5.5 Efficacité des moustiquaires imprégnées.....	153
5.5.1 Résultats sur le taux de mortalité .....	153
5.5.2 Perception .....	154
5.6 La réimprégnation.....	154
5.7 Les nouvelles stratégies .....	155
5.8 Etude d'antériorités .....	159
5.8.1 Matériaux composites ayant des propriétés antimoustiques.....	160
5.8.2 Les compositions spécifiques d'insecticides et les matériaux ou procédés concernant un insecticide spécifique.....	161
5.8.3 Procédés ou matériaux protégés de manière plus générale sans référence à un insecticide particulier .....	162
5.9 Les méthodes d'évaluation des TAM .....	163
5.9.1 Les tests de contact tarsien.....	163
5.9.2 La méthode du tunnel .....	164
5.9.3 Les expérimentations sur le terrain.....	165
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	167

---

## SECONDE PARTIE : GREFFAGE ET POLYMERISATION DES CD PAR LE BIAIS DES ACIDES POLYCARBOXYLIQUES

---

INTRODUCTION .....	175
--------------------	-----

### Chapitre 6 : Etude du greffage des CD sur fibres cellulosiques et sur polyester.

#### Partie A : Etude des paramètres de greffage.

I MATERIELS, METHODES ET REACTIFS .....	176
1.1 Les réactifs .....	176
1.1.1 Les CD .....	176
1.1.2 Les PCA .....	177
1.1.2.1 Acides polycarboxyliques de fonctionnalité $f \geq 3$ .....	177
1.1.2.2 Diacides .....	177
1.1.3 Les catalyseurs .....	178
1.2 Les textiles .....	178
1.3 La quantification du greffage .....	179
1.3.1 Le taux d'emport ( $\tau$ ) .....	179
1.3.2 Le gain de poids .....	179
1.3.3 Le pourcentage massique .....	180
1.4 La méthode expérimentale de greffage .....	180
1.5 L'équipement .....	181
II RESULTATS PRELIMINAIRES .....	182
2.1 Greffage sur coton .....	182
2.1.1 La réaction .....	182
2.1.2 Mise en évidence du greffage de la CD .....	183
2.1.3 Résumé des travaux antérieurs .....	184
2.2 Solubilisation des CD en présence des PCA .....	185
2.3 Réactivité des PCA .....	186
2.3.1 Dégradation thermique des acides polyfonctionnels .....	187
2.3.2 Dégradation thermique des acides polyfonctionnels en présence de catalyseur .....	188
III RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	190
3.1 Optimisation du greffage sur le coton .....	190
3.1.1 Paramètres de foulardage .....	191
3.1.2 Comparaison entre les PCA de fonctionnalité $f=2$ et $f>2$ .....	192
3.1.3 Influence de la température sur le greffage des CD .....	192
3.1.4 Influence du temps de fixation sur le greffage des CD .....	193
3.1.5 Analyse et interprétation des résultats .....	194
3.1.6 Rôle du catalyseur .....	195
3.1.7 Rôle du pH : greffage du PAA et NaPAA .....	197
3.2 Greffage sur polyester .....	198
3.2.1 Essais préliminaires : greffage de la $\beta$ CD sur fibres de polyester .....	199
3.2.1.1 Influence de la température .....	199
3.2.1.2 Influence de la concentration en CTR .....	200
3.2.1.3 Influence de la concentration en CD .....	200
3.2.2 Analyse et interprétation des résultats .....	201
3.2.3 Optimisation du procédé et élargissement aux autres CD .....	202
3.2.3.1 Influence de la température sur le taux de greffage des CD .....	203
3.2.3.2 Influence du temps de fixation sur le taux de greffage des CD .....	204
3.2.3.3 Rôle du catalyseur .....	205
3.2.3.4 Rôle du pH : greffage de NaPAA .....	206
IV CONCLUSION .....	207

## Partie B : Caractérisation des textiles greffés.

I SPECTROSCOPIE INFRAROUGE .....	210
1.1 Supports en coton .....	210
1.2 Supports en polyester .....	211
II DOSAGE DE LA CYCLODEXTRINE PAR LA PHENOLPHTALEINE .....	213
2.1 Mode opératoire .....	213
2.2 Résultats .....	214
2.2.1 Influence de la température .....	214
2.2.2 Influence du temps de réaction .....	215
2.2.3 Influence de la concentration en CD .....	216
2.2.4 Influence de la concentration CTR .....	217
2.2.5 Corrélation entre la CD dosée et le taux massique .....	218
2.2.6 Comparaison de la teneur en CD contenue dans les polymères et sur les textiles .....	218
III RESISTANCE DU GREFFAGE AUX ACIDES ET AUX BASES .....	219
3.1 Présentation des supports testés .....	219
3.2 Etude infrarouge .....	220
3.3 Suivi de la perte de masse .....	221
IV MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE .....	223
4.1 Coton et coton greffé .....	223
4.2 Polyester et polyester greffé .....	224
V ETUDE DE LA DECOLORATION DES SUPPORTS .....	225
5.1 Méthodes et matériels .....	226
5.2 Comparaison du jaunissement entre un tissu brut, traité par le CTR seul et traité par le mélange CTR/CD .....	226
5.3 Etude de l'indice de blancheur en fonction des différents paramètres réactionnels pour les supports polyester et moustiquaires .....	227
5.3.1 Influence de la concentration en CD .....	227
5.3.2 Influence de la température .....	228
5.3.3 Influence de la concentration en CTR .....	229
5.3.4 Influence de la nature du catalyseur .....	230
5.4 Influence de l'introduction d'additifs sur le coton .....	231
5.5 Etude de la stabilité des couleurs sur un tissu bariolé .....	235
5.6 Conclusion .....	236
VI ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES .....	237
6.1 Matériels et méthodes .....	237
6.2 Coton .....	237
6.3 Polyester .....	239
6.4 Conclusion .....	240
VII CONCLUSION .....	241
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	243

## Chapitre 7 : Etude de la polymérisation et de la réticulation des CD par les PCA.

### Partie A : Etude des paramètres de synthèse.

I PROTOCOLE OPERATOIRE .....	245
1.1 Pesée et solubilisation des réactifs .....	246
1.2 Concentration de la solution .....	247
1.3 Traitement thermique .....	247
1.4 Récupération et purification .....	247



II ETUDE DE LA VARIATION DES PARAMETRES REACTIONNELS .....	248
2.1 Influence de la température de réaction .....	248
2.2 Influence du temps de réaction .....	249
2.2.1 Etude à 140°C .....	249
2.2.2 Etude à 170°C .....	250
2.3 Influence de la quantité d'agent réticulant .....	251
2.3.1 Etude à 140°C .....	251
2.3.2 Etude à 170°C .....	252
2.4 Influence de la quantité de catalyseur .....	253
2.4.1 Etude à 140°C .....	253
2.4.2 Etude à 170°C .....	254
2.5 Influence de la nature du catalyseur .....	254
2.6 Influence de la nature de la CD .....	255
2.7 Influence de la fonctionnalité de l'agent réticulant .....	256
2.7.1 Acides polyfonctionnels de fonctionnalité supérieure ou égale à 3 .....	257
2.7.2 Diacides .....	257
2.8 Fractionnement des masses moléculaires .....	258
2.9 Interprétation et discussion des résultats .....	260
III CONCLUSION .....	266

Partie B : Caractérisation des polymères.

I CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE .....	268
1.1 Etude infrarouge .....	268
1.1.1 Les acides polyfonctionnels .....	268
1.1.2 Les diacides .....	270
1.2 Etude masse .....	271
1.2.1 Nomenclature pour le CTR .....	271
1.2.2 Electrospray .....	273
1.2.3 Maldi-Tof .....	274
1.2.3.1 Polymères synthétisés à base d'acides polyfonctionnels de fonctionnalité $f \geq 3$ .....	274
1.2.3.2 Polymères de masses fractionnées .....	283
1.2.3.3 Polymères synthétisés à base de diacides .....	287
1.3 Etude RMN .....	292
1.3.1 RMN du proton .....	292
1.3.2 RMN du carbone .....	298
II ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE .....	304
III DOSAGE DE LA CD .....	305
3.1 Dosage par la phénolphtaléine (PP) .....	305
3.2 Dosage par le Bleu de Tétrazolium (BT) .....	309
3.3 Comparaison des résultats obtenus pour les 2 types de polymères .....	312
3.4 Comparaison du dosage de la CD par la méthode de la PP et du BT .....	313
IV CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE .....	314
4.1 Dosage potentiométrique .....	314
4.1.1 Capacité d'échange ionique (CEI) .....	314
4.1.2 Etude de l'effet polyélectrolyte et étude conformationnelle .....	317
4.2 Taux de gonflement des polymères insolubles .....	322
4.3 Mesure de la masse moléculaire par viscosimétrie capillaire .....	323
4.3.1 Influence du vide .....	324
4.3.2 Influence de la quantité d'agent réticulant .....	325
4.3.3 Influence du temps de réaction .....	326
4.3.4 Influence du type d'agent réticulant .....	328
4.4 Mesure de la masse moléculaire par Diffusion de La lumière (DDL) .....	329
4.5 Chromatographie par perméation de gel (GPC) .....	331
4.6 Etude de la compatibilité avec les solvants des polymères insolubles .....	332

4.6.1 Résistance au pH dans l'eau.....	332
4.6.2 Résistance aux solvants organiques.....	334
4.6.3 Détermination de la solubilité d'un polymère soluble dans l'eau.....	335
V CONCLUSION .....	335
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	337

---

## TROISIEME PARTIE : APPLICATIONS

---

INTRODUCTION .....	339
--------------------	-----

### Chapitre 8 : Etude des propriétés complexantes de polymères solubles et insolubles de CD

I LES POLYMERES HYDROSOLUBLES.....	340
1.1 Diffusion sélective de substrats organiques au travers de membranes de dialyse.....	340
1.1.1 Mode opératoire.....	341
1.1.2 Résultats et discussion.....	341
1.2 Complexation et solubilisation de principes actifs par les polymères solubles de CD.....	344
1.2.1 Principe.....	345
1.2.2 Solubilisation de la perméthrine.....	346
1.2.3 Solubilisation de l'albendazole (ABZ).....	347
1.2.4 Solubilisation du piroxicam.....	349
1.2.5 Mise en évidence par <sup>1</sup> H RMN de la complexation piroxicam/polymère.....	350
II LES POLYMERES INSOLUBLES (OU GELS).....	353
2.1 Adsorption de molécules organiques.....	353
2.1.1 Principe de la méthode du batch.....	354
2.1.2 Résultats.....	354
2.1.2.1 Colorants textiles.....	354
2.1.2.2 Molécules organiques diverses.....	355
2.1.2.3 La phénolphtaléine.....	357
2.2 Adsorption de cations métalliques et organiques.....	360
2.2.1 Principe.....	360
2.2.2 Cations organiques.....	360
2.2.3 Adsorption du plomb.....	360
2.2.3.1 Cinétique d'adsorption.....	360
2.2.3.2 Isotherme d'adsorption.....	361
2.2.3.3 Prétraitement des gels par NaOH.....	363
2.2.3.4 Régénération.....	364
2.2.4 Adsorption du cadmium.....	364
III CONCLUSION .....	366
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	368

### Chapitre 9 : Textiles antimoustiques à base de CD : Mise au point et étude des performances

I LES SUPPORTS, LES MOLECULES ACTIVES.....	371
1.1 Les textiles.....	371
1.2 Les produits.....	371
1.2.1 Les insecticides.....	371
1.2.2 Les répulsifs.....	372
1.2.3 Les tensioactifs.....	372
II LES METHODES D'EVALUATION DES TISSUS ANTIMOUSTIQUES (TAM).....	372
2.1 Méthodes biologiques.....	373

2.1.1	Activité insecticide / Tests de mortalité.....	373
2.1.2	Activité répulsive .....	374
2.2	Méthodes de dosage par spectrophotométrie.....	375
2.2.1	Dosage HPLC.....	375
2.2.2	Dosage UV .....	376
2.3	Méthodes de vieillissement.....	377
2.3.1	Vieillissement aux lavages.....	377
2.3.2	Vieillissement à long terme naturel .....	377
2.3.3	Vieillissement accéléré .....	378
III	MISE AU POINT D'UN MODE DE PREPARATION DES TAM.....	378
3.1	Les procédés d'imprégnation .....	378
3.1.1	Méthode « par défaut ».....	378
3.1.2	Méthode « par excès » .....	379
3.2	Contrôle et mesure de l'homogénéité de l'imprégnation.....	379
3.2.1	Première méthode.....	380
3.2.2	Deuxième méthode.....	381
3.2.3	Troisième méthode .....	382
3.2.4	Quatrième méthode .....	383
3.2.4.1	Résultats .....	383
3.2.4.2	Etude de l'absorption de l'agent actif par les textiles greffés et non greffés .....	384
3.2.5	Méthode LIN-IRD.....	386
3.3	Méthodes de fonctionnalisation antimoustiques .....	387
3.3.1	Procédé en « une étape » .....	389
3.3.1.1	Méthode du « complexe pré-synthétisé » .....	389
3.3.1.1.1	Préparation du complexe .....	389
3.3.1.1.2	Caractérisation du complexe .....	390
3.3.1.1.3	Imprégnation.....	391
3.3.1.2	Méthode du « complexe <i>in situ</i> » .....	391
3.3.1.2.1	Protocole expérimental de la technique « par défaut ».....	391
3.3.1.2.2	Protocole expérimental de la technique « par excès » .....	392
3.3.2	Procédé en « deux étapes » .....	392
3.3.2.1	Formulation de l'agent antimoustiques insecticide .....	393
3.3.2.2	Formulation de l'agent antimoustiques répulsif .....	393
3.3.3	Procédé par fonctionnalisation par empreinte .....	394
3.3.3.1	Principe.....	394
3.3.3.2	Mode opératoire .....	395
IV	EFFICACITE DES DIFFERENTS MODES DE PREPARATION.....	395
4.1	Procédé en « une étape » .....	395
4.1.1	Greffage du complexe « pré-synthétisé » .....	395
4.1.1.1	Sur moustiquaires polyester.....	396
4.1.1.2	Sur tissu bariolé coton/polyester .....	398
4.1.1.3	Conclusion .....	399
4.1.2	Greffage du complexe « synthétisé <i>in situ</i> » .....	400
4.1.2.1	Imprégnation par la méthode « en défaut ».....	400
4.1.2.2	Imprégnation par la méthode « par excès » .....	401
4.1.2.3	Analyse et interprétation.....	403
4.1.3	Résistance de la perméthrine à la température .....	404
4.1.4	Conclusion.....	406
4.2	Fonctionnalisation par empreinte .....	406
4.3	Greffage en « deux étapes » .....	407
4.3.1	Milieu organique .....	407
4.3.2	Formulation Insect Ecran® .....	408
4.3.3	Formulation aqueuse plus tensioactif.....	410
V	DEVELOPPEMENT DU PROCEDE EN « DEUX ETAPES » .....	412
5.1	Etalonnage de l'efficacité antimoustiques en fonction du taux d'imprégnation .....	412
5.2	TAM à activité insecticide.....	413

5.2.1	Evaluation biologique sur moustiques .....	413
5.2.1.1	Résistance de l'activité antimoustiques aux lavages .....	413
5.2.1.1.1	Sur tulle coton .....	413
5.2.1.1.2	Sur moustiquaire polyester .....	414
5.2.1.2	Résistance de l'activité au vieillissement à long terme des TAM .....	416
5.2.2	Evaluation des TAM par dosage UV de l'insecticide .....	418
5.2.2.1	Mode opératoire des lavages .....	418
5.2.2.2	Résultats .....	418
5.3	TAM à activité répulsive .....	420
5.3.1	Evaluation de l'activité antimoustiques vis à vis du vieillissement accéléré par dosage UV .....	420
5.3.1.1	Influence de la nature des CD .....	420
5.3.1.2	Influence de la quantité de CD .....	422
5.3.2	Evaluation des formulations répulsives commerciales : BR <sub>1</sub> , BR <sub>2</sub> et BR <sub>3</sub> .....	424
5.3.2.1	Mode opératoire .....	425
5.3.2.2	Résultats du vieillissement à long terme .....	425
5.3.2.3	Résultats de la tenue au lavage .....	427
VI	CONCLUSION .....	429
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	432

CONCLUSION GENERALE.....	433
--------------------------	-----

## ANNEXES

Annexe 1 : Caractéristiques des molécules étudiées lors des applications avec les polymères .....	435
Annexe 2 : Méthodologie du dosage HPLC et UV des insecticides-Loi de Beer-Lambert des insecticides .....	441
Annexe 3 : Les techniques d'analyse et descriptif des appareils .....	445

# ABREVIATIONS

## Techniques d'analyse

RMN :	Résonance magnétique nucléaire
IR :	Spectrométrie Infrarouge
UV/Vis :	Spectrophotométrie Ultraviolette et Visible
ATG :	Analyse thermogravimétrique
HPLC :	Chromatographie liquide haute performance
DDL :	Diffusion de la Lumière
GPC :	Chromatographie par perméation de gel

## Réactifs

CD :	Cyclodextrine
HP $\beta$ CD :	Hydroxypropyle $\beta$ cyclodextrine
Rameb $\beta$ CD :	Randomly methylated $\beta$ cyclodextrine
MCT $\beta$ CD :	Monochlorotriazole $\beta$ cyclodextrine
DEET :	N,N-diéthyltoluamide
DMDHEU :	Dihydroxyméthyle-4,5-dihydroxyéthylène urée
CTR :	Acide citrique
BTCA :	Acide méso-butane-1,2,3,4-tétracarboxylique
PAA :	Acide polyacrylique
PCA :	Acide polycarboxylique

## Unités de mesure

KD60 :	Pourcentage de moustiques assommés chimiquement par l'insecticide après 60 minutes
MF :	Pourcentage de moustiques morts ou amputés d'un membre par suite du contact avec l'insecticide, après 24 heures d'exposition au TAM
DP :	Indice permettant la quantification du degré d'infroissabilité des fibres Cellulosiques (Durable Press en anglais)

V/V : Proportion (en mL) du substrat à introduire par unité du volume (mL) de solution

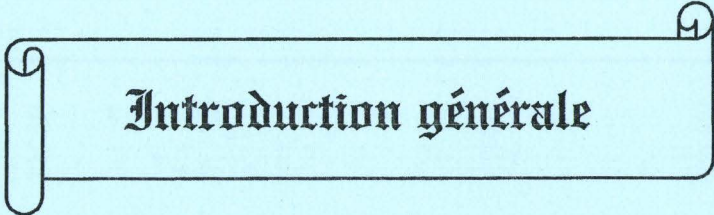
W/V : Proportion (en g) du substrat à introduire par unité du volume (mL) de Solution

### Textiles et polymères

PolyPCA-CD : Copolymère d'acide polycarboxylique et de CD

PolyCTR- $\beta$ CD : Copolymère d'acide citrique et de  $\beta$  CD

TAM : Textiles Antimoustiques

A decorative horizontal scroll frame with a black outline and a white fill. The left and right ends of the scroll are curled up, resembling a rolled-up document. The text is centered within the scroll.

**Introduction générale**

## INTRODUCTION GENERALE

Bien que la découverte des cyclodextrines remonte à plus d'un siècle, il n'y a que depuis quelques décennies que les investigations dans la chimie des cyclodextrines se sont multipliées tant sur les plans de la recherche fondamentale qu'industriel. En effet il a fallu attendre que Jean-Marie Lehn introduise le concept de la chimie supramoléculaire, ainsi que les diverses opportunités offertes par cette nouvelle branche de recherche. Mais essentiellement, ce sont le grand intérêt, présenté par les cyclodextrines et leurs dérivés, dans des champs d'applications très variés tels que par exemple en chimie pharmaceutique, alimentaire, agrochimique ou cosmétologique et leur production à grande échelle, qui ont permis à ces molécules de subir un tel essor.

Cet intérêt repose en grande partie, sur la propriété des cyclodextrines à englober des molécules organiques à caractère hydrophobe, au sein de leur cavité, pour former des complexes d'inclusion. Ces derniers apportent de nouvelles possibilités au substrat invité et étant donné que la réalisation d'un tel édifice ne met en œuvre que des liaisons faibles, leur dissociation libère les deux partenaires sans altération de leurs propriétés originelles.

Aujourd'hui, les travaux sont axés vers l'immobilisation des molécules de cyclodextrines sur des supports de différentes natures (macromoléculaire, inorganique, textile...), d'une part pour conférer à ceux ci de nouvelles opportunités et les faire ainsi passer d'un stade inerte en un stade actif et d'autre part pour faciliter l'utilisation et la régénération, limités et difficiles pour les cyclodextrines prises sous leur forme native.

Dans la plupart des cas décrits dans la littérature, l'immobilisation nécessite l'intervention d'agents de réticulation difonctionnels, capables d'établir un pontage entre le support et les cyclodextrines brutes ou de dérivés spéciaux de cyclodextrines, réagissant directement avec le support.

La ressemblance en terme de structure chimique entre la cellulose et la cyclodextrine, fut le point de départ du sujet de ce manuscrit, dont l'objectif est l'étude de



la polycondensation entre les acides polycarboxyliques et les cyclodextrines en vue de la conception de nouveaux matériaux. En effet dans l'industrie textile, les acides polycarboxyliques occupent une place très importante dans l'ennoblissement et plus particulièrement dans le procédé d'infroissabilité des fibres cellulosiques.

Nous avons donc mis à profit leur capacité à estérifier la cellulose pour les faire réagir, de manière identique avec la cyclodextrine pour obtenir des copolymères. La seconde approche a été d'accomplir cette réaction sur des supports textiles variés, afin d'aboutir à des étoffes porteuses de cyclodextrine liée de façon définitive par liaison chimique covalente.

La première partie sera dédiée à l'étude bibliographique. Après un premier chapitre où une description des propriétés générales des cyclodextrines ainsi que leurs applications sera exposée, le deuxième chapitre passera en revue les différents procédés de synthèse déjà existants pour l'incorporation des cyclodextrines dans des structures macromoléculaires. Le troisième chapitre aura pour but de présenter les méthodes courantes de fonctionnalisation des fibres textiles par la cyclodextrine. Puis dans le quatrième chapitre, nous retracerons l'historique de l'utilisation des acides polycarboxyliques dans l'ennoblissement textile et en résumerons les traits principaux. Enfin nous exposerons un descriptif des différents textiles dits « intelligents » disponibles sur le marché et montrerons les bénéfices que pourraient apporter ces derniers dans la lutte contre le paludisme dans le cinquième chapitre.

Nous aborderons dans une deuxième partie, la réaction de polycondensation entre les acides polycarboxyliques et les cyclodextrines, base de notre travail. Elle s'articulera en deux chapitres. Dans le premier, il sera question de l'étude du greffage des CD sur les fibres (chapitre 6). Quant aux résultats expérimentaux de la synthèse des polymères et de leur caractérisation physique et chimique, ils feront l'objet du septième chapitre.

Enfin la troisième partie s'intéressera aux applications. L'essentiel des résultats concernant l'application des polymères insolubles en tant qu'adsorbants pour la dépollution et l'utilisation des polymères solubles pour le transport et la solubilisation de

molécules médicamenteuses, est regroupé dans le huitième chapitre. Pour conclure, les textiles porteurs de CD seront appliqués à la conception de textiles bioactifs et plus particulièrement à activité antimoustiques. Leurs performances seront discutées dans le neuvième chapitre.

A decorative horizontal scroll border with a black outline, featuring a rolled-up end on the left and a small circular detail on the right. The text is centered within this border.

**Première Partie : Bibliographie**

## Introduction

Cette première partie dédiée à l'étude bibliographique, va tenter d'expliquer la démarche adoptée durant la thèse, qui nous a conduit à la conception de textiles antimoustiques et de polymères.

Son aspect imposant est le fait que notre travail concerne à la fois le greffage et la polymérisation des CD, ainsi que plusieurs domaines d'applications. Par conséquent un grand volume de littérature.

Au travers du premier chapitre, nous avons pu rappeler les caractéristiques physiques et chimiques et les propriétés des CD, mais surtout nous avons pu recenser les travaux concernant la complexation des pesticides (VII du chapitre 1). Egalement la recherche élargie du potentiel d'utilisation des étoffes greffées va servir de base pour de futurs développements (VI du chapitre 1).

La vocation des chapitres 2 et 3 est de retracer les différents procédés existants d'obtention de polymères de CD et de greffage ou d'imprégnation des CD sur les textiles, afin de pouvoir comparer les avantages et les inconvénients que la polycondensation entre les CD et les PCA peuvent procurer.

Comme la nouvelle technique de fixation des CD fait appel à un procédé bien connu dans l'ennoblissement textile, la littérature est riche en travaux. Etant donné que le laboratoire possède peu d'antécédents dans le domaine du greffage sur textiles, il nous a fallu l'étudier en détail pour connaître l'impact des réactifs, afin de l'adapter au mieux au greffage de la CD (chapitre 4).

Une grande partie de ce manuscrit concerne la conception et l'évaluation des textiles antimoustiques. C'est pourquoi, il nous a semblé important de porter notre attention sur le contexte d'utilisation, la méthodologie d'évaluation de ces textiles et sur leur incidence sur la lutte antipaludéenne (chapitre 5). Pour obtenir des TAM ayant la possibilité d'apporter une amélioration de l'efficacité, il a été également nécessaire de couvrir la littérature relatant des propriétés et des conditions d'utilisation des molécules antimoustiques (IV du chapitre 5). Enfin, la valorisation industrielle et la brevetabilité du

procédé imposaient d'accomplir une étude d'antériorités relative à tous les brevets tournant autour des textiles bioactifs.

L'accumulation de toutes ces « petites parties » se traduit par cette volumineuse étude bibliographique.

# CHAPITRE 1 : Les CD : structure, propriétés et applications.

## I INTRODUCTION

Un nouveau type de chimie, la chimie supramoléculaire s'est fortement développé ces vingt dernières années. La grande différence entre cette chimie et la chimie moléculaire classique est la nature des liaisons qui entrent en jeu. En chimie moléculaire, une liaison entre deux molécules est souvent une liaison covalente forte. En chimie supramoléculaire, les liaisons qui s'établissent entre les molécules sont des liaisons non covalentes, de faible énergie. Le but de la chimie supramoléculaire est de créer de nouveaux édifices moléculaires (supermolécules) dont le rôle est de copier ou d'imiter l'activité des enzymes. Ces molécules dites molécules cages, car contenant une cavité, ont fait apparaître la notion d'enzyme artificielle. Elles permettent des associations moléculaires entre une ou plusieurs molécules dont l'une est l'hôte (le récepteur, molécule concave) et l'autre l'invité (le substrat, molécule convexe) pour former un complexe. Jean-Marie Lehn<sup>1</sup> définit la chimie supramoléculaire par les termes suivants : « *c'est une chimie de creux et de bosses, une chimie de molécules qui possèdent un intérieur autant qu'un extérieur* ».

Il existe plusieurs types de molécules pouvant prétendre à la réalisation de ce genre d'association moléculaire. A titre d'exemples, nous avons les éthers couronnes, les clathrates, les zéolithes, les porphyrines, les cryptates, les cyclophanes, les cucurbiturils et enfin, celles qui feront l'objet de notre étude les cyclodextrines.

Dans ce présent mémoire, nous présenterons succinctement les généralités sur les cyclodextrines, largement développées dans les précédentes thèses du laboratoire et focaliserons notre attention sur les polymères et le greffage de ces macrocycles et leurs applications respectives.

## II HISTORIQUE

## 2.1 Période de découverte : 1891 aux années 30

Les premières indications relatives à la cyclodextrine remontent à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, quand en 1891, Villiers<sup>2</sup> expose dans la revue de l'Académie des Sciences de Paris, qu'il a isolé une substance cristalline d'une culture de bactérie, *Bacillus amyrobacter*, sur un milieu contenant de l'amidon. En raison de similitudes avec la cellulose, il nomme ce produit cristallisé « cellulosine ».

Entre 1903 et 1911, au cours de ses travaux sur les micro-organismes résistant à la chaleur et suspectés d'être responsables d'empoisonnements alimentaires, Schardinger<sup>34</sup> observe que la « cellulosine » de Villiers se forme fréquemment en petites quantités sur des milieux d'amidon contenant des micro-organismes putréfiants. Il parvient à isoler en 1904 la bactérie responsable de la dégradation de l'amidon, qu'il nomme *Bacillus macerans*. Il identifie les deux « cellulosines » de Villiers comme étant deux oligosaccharides cycliques qu'il nomme dextrine cristalline alpha et dextrine cristalline bêta. Par la suite, Schardinger publie la première description détaillée de séparation de ces deux composés cristallins.

Il s'ensuit alors une période de doute (1911-1935), durant laquelle Pringsheim joue un rôle prépondérant dans les recherches sur la cyclodextrine, on lui doit la découverte des propriétés complexantes de la cyclodextrine.

## 2.2 Etudes des cyclodextrines et des complexes d'inclusion : années 30-70

En 1938, après plusieurs années de recherche, Freudenberg et ses collaborateurs établissent à partir des résultats de leurs propres travaux et de ceux d'autres chercheurs comme Karrer et Miekeley, que les dextrines cristallines ( $\alpha$  et  $\beta$  de Schardinger) sont des oligomères cycliques composés de plusieurs unités D-(+)-glucopyranose reliées les unes aux autres par des liaisons osidiques  $\alpha(1,4)$ .

Avec French, ils sont les premiers chercheurs à essayer d'optimiser la préparation des cyclodextrines. On doit notamment la découverte de la  $\gamma$  cyclodextrine (8 unités glucose) à Freudenberg en 1948, des delta et epsilon cyclodextrine (9 et 10 unités glucose) à French en 1957

En 1953, Freudenberg, Cramer et Plieninger déposent le premier brevet, où ils exposent, en s'appuyant sur de nombreux exemples, les possibilités offertes par la complexation avec les CD.

En 1965, Thoma et Stewart découvrent les homologues supérieurs des  $\alpha$  et  $\beta$  cyclodextrine. A savoir, les dzéta et éta cyclodextrines (11 et 12 unités glucose).

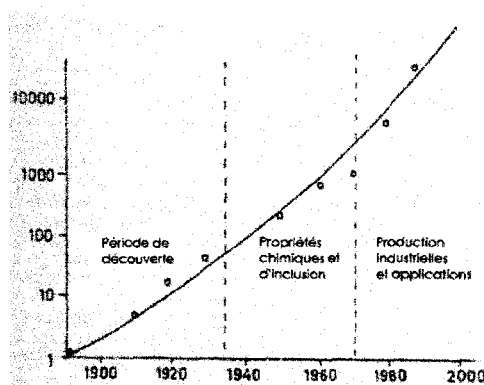
Mais ce n'est que bien plus tard, en 1979, que Saenger démontre véritablement à partir d'analyses de leur structure cristalline, que les CD possèdent une structure macrocyclique délimitant une cavité de forme conique tronquée.

Durant les deux dernières décennies, les recherches fondamentales se sont principalement orientées vers les études de formation de complexe d'inclusion avec les cyclodextrines.

### 2.3 Production industrielle et applications des cyclodextrines : années 70 à nos jours

La période actuelle est marquée par la seconde génération des CD, c'est à dire la production et l'utilisation industrielles de cyclodextrines chimiquement modifiées (alkylées, hydroxyalkylées, polymères), mais également par la multiplication des domaines d'applications où les CD natives apportent leur bienfait. Nous pouvons citer entre autres exemples développés dans le 7<sup>ème</sup> paragraphe, les industries cosmétologique, agrochimique et plus particulièrement pharmaceutique, très friande du pouvoir solubilisant des CD.

Le graphique 1 retrace le nombre de publications parues sur les cyclodextrines durant les trois phases de son développement et démontre ainsi le grand intérêt porté à ces molécules.



Graphique 1: Evolution du nombre de publications parues<sup>6</sup>.



Signalons également qu'un symposium international sur les cyclodextrines se tient tous les deux ans, depuis le 1<sup>er</sup> en 1981 en Hongrie. Le dernier s'est déroulé en 2002 à Reykjavik en Islande.

### III NOMENCLATURE

La nomenclature IUPAC correcte n'est guère employée en pratique car les appellations sont très longues. Par exemple le nom IUPAC de la  $\beta$  cyclodextrine est 5,10,15,20,25,30,35-heptakis(hydroxyméthyl)-2,4,7,9,12,14,17,19,22,24,27,29,32,34-tetradeca-oxaocyclo[31.2.2.2<sup>3,6</sup>.2<sup>8,11</sup>.2<sup>13,16</sup>.2<sup>18,21</sup>.2<sup>23,26</sup>.2<sup>28,31</sup>]nonatetracontane-36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49-tetradecol<sup>7</sup>.

Les cyclodextrines sont également appelées cycloglucanes, cyclomaltoosides, cycloamyloses ou dextrines de Schardinger. Le terme cyclodextrine est de loin le plus utilisé. Une lettre grecque dénote le nombre d'unités glucose présent dans la composition des cyclodextrines :  $\alpha$  pour 6,  $\beta$  pour 7 et ainsi de suite jusqu'à 12. On trouve également dans la littérature de nombreuses abréviations. Ainsi la  $\beta$  cyclodextrine est souvent notée  $\beta$  CD,  $\beta$  CyD, BCD ou encore C<sub>7</sub>A.

Les termes cyclohexaamylose, cycloheptaamylose et cyclooctaamylose désignent respectivement l' $\alpha$ , la  $\beta$  et la  $\gamma$  cyclodextrine, qui sont également les plus connues et les plus utilisées.

### IV OBTENTION

Les cyclodextrines sont des oligomères cycliques du glucose, issus de la dégradation enzymatique de l'amidon, plus précisément de l'amylose, par la Cyclodextrine Glycosyl Transférase E.C.2.4.1.19 ( $\alpha$ -1,4-glucan-4-glycosyl-transferase ou CGTase). Des différents amidons (de céréales : blé, maïs, riz ou de tubercules : pommes de terre, manioc), c'est celui de pomme de terre qui conduit aux meilleurs rendements<sup>9</sup>.

L'enzyme CGTase, qui catalyse la dégradation de l'amidon est produite par différents bacilles, notamment *Bacillus macerans*, *Bacillus megaterium*, *Klebsiella pneumonia*, *Bacillus stercorophilus* et *Bacillus circulans*<sup>10,11,12</sup>. La structure hélicoïdale est détruite au profit d'une structure cyclique formée par des liaisons  $\alpha$ -1,4. Un transfert de liaisons permet de désolidariser les spires que forme l'amidon en solution aqueuse pour donner des oligoglucoses couronnes après cyclisation de ces dernières<sup>8,13,14</sup>.

Selon leur origine, ces enzymes agissent de façon spécifique sur l'amidon pour donner des proportions définies d' $\alpha$ , de  $\beta$  et de  $\gamma$  cyclodextrine, l'une d'entre-elles étant toujours formée majoritairement. Les enzymes produites par *Bacillus macerans* et *Klebsiella pneumoniae* forment principalement l' $\alpha$  cyclodextrine, alors que celles produites par *Alkalophilic bacterium* N° 38-2 forment préférentiellement la  $\beta$  cyclodextrine<sup>10</sup>.

Enzyme	Proportion $\alpha / \beta / \gamma$
B. macerans	2.7 / 1 / 1
B. megaterium	1 / 2.4 / 1
A.B. N°38-2	1 / 11 / 1.5

Tableau 1 : Proportion des CD obtenues en fonction de l'enzyme.

Actuellement, des travaux sur la recherche de nouvelles enzymes ou sur la modification de celles préexistantes, sont en cours pour optimiser le rendement en une seule CD<sup>15</sup>. Les facteurs enzymologique et thermodynamique ainsi que l'ajout d'agents précipitants sélectifs jouent sur l'obtention préférentielle d'une des trois cyclodextrines<sup>17,18</sup>.

Nous pouvons subdiviser la préparation des CD en cinq phases principales<sup>10</sup> :

- 1) Culture d'un micro-organisme produisant la CGTase.
- 2) Séparation de l'enzyme du milieu, puis concentration et purification de l'enzyme.
- 3) Liquéfaction de l'amidon à hautes températures.
- 4) Conversion enzymatique de l'amidon en solution aqueuse en un mélange de dextrines cycliques et non cycliques.
- 5) Séparation des cyclodextrines du mélange de conversion, purification et cristallisation.

La production s'est fortement accrue depuis 1984, avec la venue sur le marché de la  $\beta$  cyclodextrine de haute pureté, soit sous forme cristalline, soit sous forme liquide, et des premiers complexes d'inclusion. La production industrielle et l'avancée de la technologie ont permis d'abaisser considérablement les prix, ce qui a fortement contribué à son développement, en effet en 1970, un kilo de  $\beta$  cyclodextrine coûtait 2000 euros, actuellement il est passé à 9 euros. Une demi-douzaine d'industries se répartit la fabrication, on peut citer entre autres : Wacker Chemie, Cerestar et Roquette. A noter que pour l'an 2000, le Japon en a consommé 1800 tonnes.

## V STRUCTURE

Les cyclodextrines sont des oligoglucoses cycliques, constitués par l'assemblage de 6 voir 12 motifs glucose (unités glucopyranoses) reliés par des liaisons  $\alpha$ -1,4. Le manque de libre rotation des liaisons reliant les unités glucoses, induit aux molécules de cyclodextrine une structure qui s'apparente plus à une forme toroïde tronconique qu'à un cylindre parfait. Elles possèdent un quasi-axe de symétrie  $C_n^{10,13,14}$ . De façon très schématique, on peut représenter ces composés sous forme de godet, d'anneau ou d'abat jour. La figure 2 met bien en évidence la forme conique tronquée de la molécule de cyclodextrine ainsi que la répartition des différentes fonctions hydroxyle autour de la cavité. Les fonctions hydroxyle secondaires, au nombre de 2 par unité glucose (en position C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>) bordent le côté large du cône tronqué, alors que les fonctions hydroxyle primaires (1 seule par unité glucose) se situent sur le bord le plus étroit. Une rotation complète d'une unité glucose autour d'un axe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> est stériquement impossible. La structure de la cyclodextrine est de ce fait relativement rigide, les protons H<sub>3</sub> et H<sub>5</sub> sont toujours situés à l'intérieur du cône, alors que les protons H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub> et H<sub>4</sub> sont toujours dirigés vers l'extérieur.

Ainsi, alors que la paroi externe du tore possède un caractère hydrophile (3 fonctions hydroxyle par unité de glucose), l'intérieur de la cavité tapissé d'atomes d'oxygène (constituant les liaisons glucosidiques), d'atomes de carbone (liaisons carbone-carbone) et

d'atomes d'hydrogène (des liaisons C-H des atomes C<sub>3</sub> et C<sub>5</sub>) présente une forte densité électronique, donc un caractère apolaire (base de Lewis)<sup>21,22</sup>.

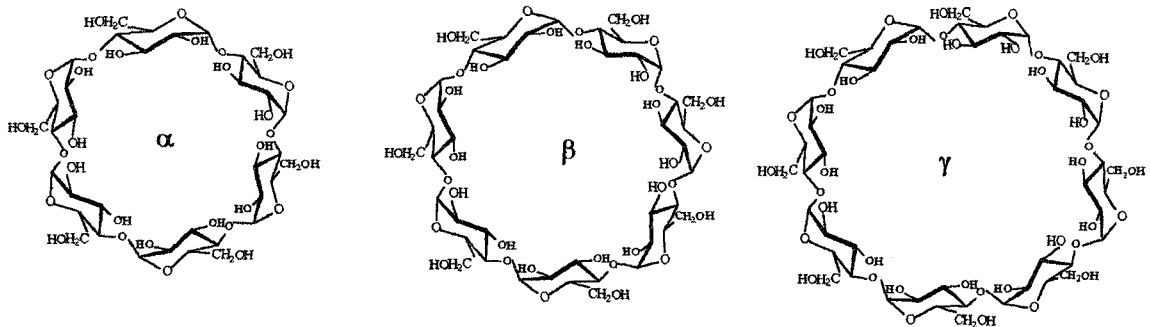


Figure 1 : Les différentes cyclodextrines.

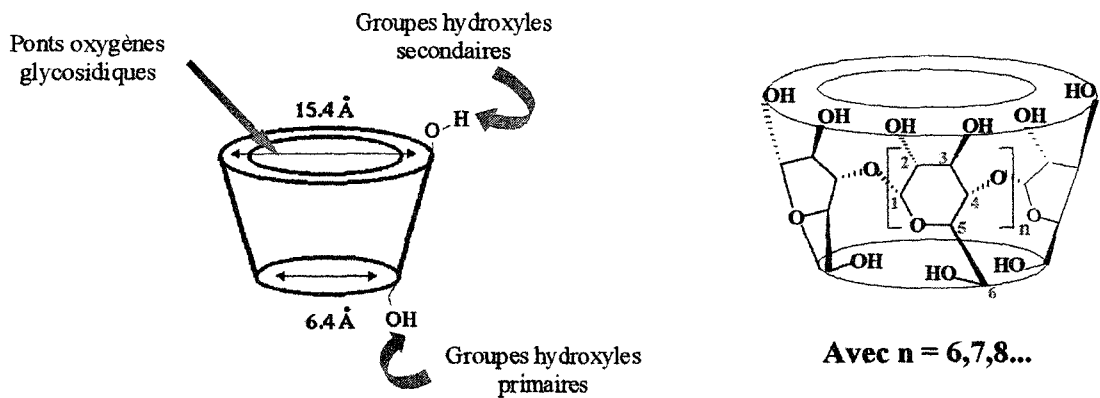


Figure 2 : Représentation schématique des CD.

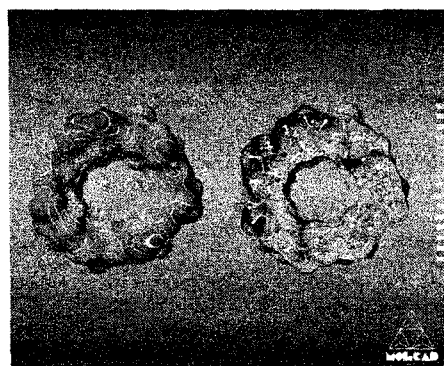


Figure 3 : Modélisation moléculaire de la bêta CD. (Parties bleues hydrophiles parties jaunes hydrophobes).

Signalons que les groupes hydroxyles primaires peuvent tourner légèrement de façon à bloquer partiellement l'accès au côté le plus étroit de la cavité alors que les hydroxyles secondaires sont dans une conformation bloquée<sup>10,14,19,20</sup>.

Le tableau 2 donne les dimensions et quelques caractéristiques des cyclodextrines  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  cyclodextrine<sup>36</sup>. La forme conique tronquée, et les déviations par rapport à une symétrie idéale ne permettent de donner les dimensions qu'avec une précision de  $\pm 0,4 \text{ \AA}$ .

Caractéristiques	$\alpha$ CD	$\beta$ CD	$\gamma$ CD
Nombre d'unités glucose	6	7	8
Masse molaire (g/mol)	972	1135	1297
Diamètre de la cavité ( $\text{\AA}$ )	4,7-5,2	6,0-6,4	7,5-8,3
Hauteur du tore ( $\text{\AA}$ )	7,9-8,0	7,9-8,0	7,9-8,0
Diamètre de la périphérie ( $\text{\AA}$ )	14,2-15,0	15,0-15,8	17,1-17,9
Volume approximatif de la cavité ( $\text{\AA}^3$ )	174	262	427
Solubilité dans l'eau à 25 °C (g/100mL)	14,5	1,85	23,2
Nombre de molécules d'eau retenues dans la cavité	6-7,6	11-12	13,3-17

Tableau 2 : Caractéristiques des 3 principales CD.

La  $\beta$  cyclodextrine est la moins soluble des CD. Elle est donc la plus facile à purifier par recristallisation<sup>10,13,14</sup>. Cette différence de solubilité s'explique par l'établissement de liaisons hydrogène unissant les groupes hydroxyle secondaires deux à deux. Ces liaisons hydrogène intramoléculaires rigidifient la molécule de  $\beta$  CD<sup>19</sup> et empêchent l'hydratation de la molécule<sup>10</sup>.

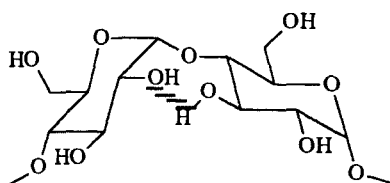


Figure 4 : Pont hydrogène entre 2 unités glucoses adjacentes de cyclodextrine.

Cette ceinture de liaisons hydrogène n'est pas observée dans le cas des  $\alpha$  et  $\gamma$  cyclodextrine, conséquence de l'incompatibilité de leur géométrie.

La solubilité des cyclodextrines dans l'eau augmente rapidement avec la température. Elle varie selon la nature et la concentration du solvant<sup>18,23</sup>.

Solvant	Solubilité de la $\beta$ CD (g/100mL)	
	Température (°C)	
	25	45
Eau	1,85	3,1
Ethanol	0,1	0,1
Glycérol	4,3	0,8
Diméthylformamide	excellente	excellente
Diméthylsulfoxyde	excellente	excellente
N,N-diméthylacétamide	excellente	excellente
Pyridine	excellente	excellente

Tableau 3 : Solubilité de la bêta CD en fonction du solvant et de la température.

## VI PROPRIETES

Les cyclodextrines ne sont pas toxiques, les différents tests réalisés par admission orale n'ont révélé aucun effet tératogène ou embryotoxique, elles s'hydrolysent lentement dans l'organisme pour libérer des unités glucoses. Cependant, l'administration orale de cyclodextrine à des rats ou à des chiens n'est pas toxique si elle ne dépasse pas 3 % de la ration alimentaire journalière. Chez l'homme, la prise journalière ne doit pas excéder 2g<sup>24</sup>.

Elles sont inodores. Si les cyclodextrines ont un goût légèrement sucré, elles ne présentent aucun intérêt nutritionnel. Elles ne sont pas réductrices et résistent parfaitement à l'hydrolyse enzymatique habituelle des amidons, notamment à la  $\beta$ -amylase, puisqu'elles ne possèdent pas de groupes terminaux susceptibles d'être attaqués par cette enzyme. Par contre, l' $\alpha$ -amylase est capable d'hydrolyser partiellement les cyclodextrines<sup>10,16</sup>.

Mais la propriété la plus remarquable des cyclodextrines découlant de la structure macrocyclique et de la distribution spécifique des différents groupements fonctionnels le long des surfaces interne (hydrophobe) et externe (hydrophile), est qu'elles peuvent se combiner avec des molécules très diverses, pour donner des complexes d'inclusion de type hôte-invité (« host-guest »).

## 6.1 Complexe d'inclusion

Les interactions mises en oeuvre dans l'inclusion peuvent être de nature variable, comme des interactions coulombiennes, dipolaires, de Van der Waals, solvatophobes ou des liaisons de type hydrogène entre l'hôte et l'invité. Lorsque l'invité est situé à l'intérieur de la cavité, on parle selon la nomenclature proposée par Cramer<sup>5</sup>, de complexe d'inclusion. Par contre si l'invité interagit avec l'hôte à l'extérieur de la cavité, on parle plutôt de complexe d'association.

La complexation peut se faire aussi bien en solution qu'à l'état solide<sup>13,14,25,26</sup>. Cependant, si elle est réalisée en solution, le solvant doit être approprié de telle sorte qu'il soit compatible avec l'extérieur de la cavité pour éviter d'éventuels problèmes d'insolubilité ou d'agrégation.

Les cyclodextrines sont de très bons exemples de molécules hôtes. Fréquemment appelées molécules « cages » ou molécules « refuges », elles peuvent accueillir de façon réversible dans leur espace interne tout ou partie d'un très grand nombre de substrats. Les molécules complexées sont très variées, allant des réactifs polaires comme les acides ou les amines, jusqu'aux hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, en passant par les ions, les halogénures notamment. Par leur hydrophobie interne et hydrophilie externe, les cyclodextrines forment des inclusions exclusivement en milieu polaire, avec une efficacité maximale dans l'eau<sup>11</sup>.

## 6.2 Compatibilité géométrique

Le mécanisme de formation du complexe n'est régi essentiellement que par un facteur, le facteur géométrique : le substrat doit avoir une taille compatible avec la cavité de la molécule de cyclodextrine. En effet, des molécules trop grosses pour pénétrer même partiellement, dans la cavité de cyclodextrine ne pourront pas former de complexes stables. Il en est de même pour des molécules trop petites, qui pourront certes pénétrer la cavité, mais les interactions entre ces dernières et la cavité seront trop faibles pour les maintenir à l'intérieur et par conséquent elles en sortiront très rapidement. Il faut donc pour former un

complexe d'inclusion stable que la molécule (ou une de ses parties lipophiles) invitée pénètre intimement la cavité de la molécule hôte. A titre d'exemple, le naphthalène est trop volumineux pour l' $\alpha$  cyclodextrine, mais forme un complexe stable avec la  $\beta$  cyclodextrine. L'anthracène lui ne peut pénétrer que l'espace interne de la  $\gamma$  cyclodextrine.

Les complexes d'inclusion les plus fréquents sont de type 1:1. C'est à dire qu'à une molécule de cyclodextrine correspond une molécule invitée. Si une molécule est trop volumineuse pour s'infiltrer entièrement au sein de la cavité, son autre extrémité laissée libre, peut alors à son tour être encapsulée par une autre molécule de cyclodextrine. On aboutit dans ce cas à la formation d'un complexe 2:1<sup>27</sup>. La littérature est riche en exemples de complexes de type 2:2<sup>28</sup>, 3:1<sup>29</sup>, 3:2<sup>30</sup> ou 4:5<sup>31</sup>. Il est également possible que ce soit une même molécule de cyclodextrine qui interagisse avec plusieurs molécules pour former des complexes 1:2<sup>32</sup> ou 1:3<sup>33</sup>.

### 6.3 Polarité

La polarité est aussi un facteur capital de la formation du complexe d'inclusion. Le substrat doit avoir plus d'affinité pour la cyclodextrine que pour le solvant dans lequel il est dissous, en général l'eau. Les molécules moins polaires que l'eau sont donc complexées par la cyclodextrine, celles qui sont très hydrophiles, hydratées ou ionisées ne le sont que très faiblement, voir pas du tout<sup>39</sup>.

### 6.4 Préparation

Selon les propriétés du substrat<sup>527</sup>, il existe différentes méthodes applicables à la préparation des complexes d'inclusion. La complexation est possible dans des solvants organiques polaires (DMSO, DMF), mais c'est dans l'eau qu'elle est la plus rapide et la plus efficace<sup>22</sup> notamment que le choix du solvant est restreint puisque que la plupart peuvent être inclus par la CD (toluène, pyridine...). La stabilité des complexes en solution aqueuse diminue rapidement lorsqu'on ajoute un solvant organique même en faible quantité<sup>22</sup>.



Selon Saenger<sup>27</sup>, on peut distinguer trois grandes méthodes de préparation des complexes d'inclusion.

1) Une quantité équimolaire (ou un léger excès) de substrat hydrosoluble est dissoute directement dans une solution aqueuse concentrée chaude ou froide de cyclodextrine. Le complexe d'inclusion, précipite soit immédiatement, soit en refroidissant la solution, soit en la concentrant.

2) La deuxième méthode est essentiellement employée pour les substrats non hydrosolubles. On dissout le substrat dans un solvant non miscible à l'eau comme l'éther, le chloroforme, le benzène, etc., puis on le mélange avec une solution aqueuse concentrée de cyclodextrine. Il se produit alors une suspension. Afin de limiter l'augmentation de viscosité du mélange et ainsi permettre une parfaite agitation de la suspension, la solution de substrat ne doit pas excéder 45 % de la masse de la solution de cyclodextrine. Ensuite, le complexe d'inclusion est récupéré par filtration et soigneusement lavé avec un solvant organique.

3) Une dernière méthode consiste à broyer à sec la cyclodextrine en présence du substrat. Cependant, cette méthode reste une curiosité de laboratoire car elle conduit à la formation de très faibles quantités de complexe et les temps de broyage sont souvent très longs.

### 6.5 Etude du mécanisme d'encapsulation

En 1988, Szejtli<sup>35</sup> a schématisé l'encapsulation en solution aqueuse, d'un composé parfaitement hydrophobe, le toluène, dans la cavité d'une cyclodextrine. La figure 5 illustre ce processus et permet de comprendre pourquoi, un composé organique en solution aqueuse vient spontanément pénétrer l'intérieur de la cavité de cyclodextrine.



Figure 5 : Mécanisme d'inclusion du toluène en solution aqueuse par la cyclodextrine. Les flèches matérialisent les interactions entre le solvant l'eau et les régions hydrophobes du toluène.

En solution dans l'eau, la cavité de cyclodextrine est occupée par des molécules d'eau qui se trouvent dans un état énergétique défavorable du fait d'interactions polaire-apolaire, et les composés organiques dissous dans le milieu sont faiblement solvatés. Des molécules appropriées (moins polaires que l'eau) peuvent donc facilement se substituer à ces molécules d'eau. Ce phénomène est la résultante d'un mécanisme complexe, qui met en jeu un grand nombre d'interactions (substrat/solvant, solvant/solvant et cyclodextrine/solvant) simultanées, conduisant à l'état d'arrangement du substrat, du solvant et de la cyclodextrine, thermodynamique le plus stable.

En 1967, Cramer<sup>34</sup> décompose la formation d'un complexe d'inclusion en 6 étapes élémentaires :

- 1) Le substrat s'approche de la molécule de cyclodextrine.
- 2) Les molécules d'eau s'échappent de la cavité de cyclodextrine et acquièrent un niveau d'énergie correspondant à celui de l'état gazeux. Les interactions de Van der Waals et le nombre de liaison hydrogène diminuent, tandis que les degrés de liberté de translation et de rotation des molécules d'eau libérées augmentent.
- 3) La molécule invitée se libère de la couche d'eau qui l'enrobe et acquiert aussi un état d'énergie différent. La couche d'eau qui la solvait, se disperse et se réarrange.
- 4) La molécule invitée, considérée comme étant dans l'état d'un gaz parfait, pénètre l'intérieur de la cavité vidée de ses molécules d'eau et le complexe est stabilisé par des interactions de Van Der Waals et/ou des liaisons hydrogène.

5) Les molécules d'eau expulsées de la cyclodextrine se réarrangent et établissent des liaisons hydrogène entre elles.

6) Enfin, la structure de l'eau entourant la partie non incluse de l'invité est rétablie et intégrée à la couche d'eau solvatant la cyclodextrine.

En résumé, les complexes d'inclusion sont des édifices supramoléculaires, résultant d'interactions énergétiquement favorables entre le substrat et la cavité de cyclodextrine, dont la stabilité de l'inclusion est assurée par diverses forces intermoléculaires, telles que les forces de Van Der Waals (dipôle-dipôle), les liaisons hydrogène ou le caractère hydrophobe. Chaque interaction joue un rôle spécifique dans le processus de complexation et intervient généralement de manière simultanée. Un remplissage intime de l'espace interne de la cyclodextrine (capacité de la molécule invitée à s'emboîter dans la cavité) améliorera d'autant plus le contact entre les parties hydrophobes du substrat et de la cyclodextrine et d'où, la stabilité de l'édifice. Enfin, les molécules hydrophobes présentent la plus grande affinité avec la cavité de cyclodextrine.

### 6.6 Conséquences de l'inclusion

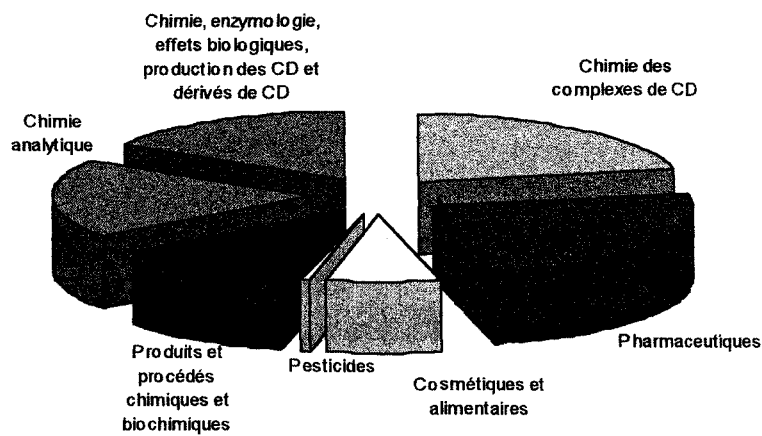
L'inclusion d'un invité dans la cavité d'une cyclodextrine entraîne la modification de ses propriétés physico-chimiques (température d'ébullition, de fusion, de sublimation...), de ses propriétés spectrales (UV, IR, RMN, Raman, dichroïsme circulaire, fluorescence, propriétés électrochimiques...) et de sa réactivité (influence sur la cinétique et la sélectivité d'une réaction en chimie organique...). Ces changements résultent de la modification de l'environnement de la molécule incluse. En effet, la molécule invitée passe d'un environnement polaire (eau, DMSO, DMF ... ) à un environnement hydrophobe (intérieur de la cavité).

## VII APPLICATIONS

Comme nous pouvons le constater en parcourant la bibliographie, il existe de nombreux domaines d'applications des CD. Nous en avons fait un résumé et développé davantage celles qui concernent de plus près notre travail.

### 7.1 Applications diverses

Comme le montre le graphique 2, le potentiel des applications est très vaste et nous allons, ici, passer en revue succinctement les différents produits industriels, tirant partie des qualités de la complexation.



Graphique 2 : Distribution des 1706 articles référents des CD, publiés en 1996 par Cyclodextrin News<sup>37</sup>

Domaine	Exemples de propriétés
<u>ALIMENTAIRE</u>	Diminution de l'hygroscopicité (sucres) Stabilité de produits volatils (menthol, moutarde, confiseries) Stabilité contre l'oxydation (framboise, café, miel) Résistance à la décomposition thermique (produits diététiques) Résistance à l'hydrolyse (aspartame) Élimination ou masquage d'odeurs, de goûts indésirables (café, thé, limonène) Extraction de composés indésirables (polyphénols des jus de fruits, cholestérol, caféine du thé, molécules responsables du mauvais goût de l'eau du robinet <sup>38</sup> ) Préservation et prolongation des arômes (bonbons, chewing-gum <sup>39</sup> ) Stabilisation des produits finis (soupe, poissons, fromage) Amélioration de la structure (cake) Libération progressive (chewing-gum à base de nicotine (Nicorette®))
<u>COSMETIQUES<sup>40</sup></u>	Amélioration de la solubilité dans l'eau de certaines substances (acide ascorbique, vitamine C, lysozyme) qui peuvent être plus facilement émulsionnées Stabilisation du goût et de la couleur des dentifrices Réduction de l'irritation des yeux due aux shampooings Pénétration des composés actifs, à travers la peau, facilitée (carnitine) Apport d'un effet matifiant par complexation des lipides de la peau en excès Masquage d'odeurs désagréables (mercaptans, odeur de soufre pour les préparations de permanentes) et désodorisation dans les produits hygiéniques (Fébrèze®)
<u>CHIMIE FINE</u>	Enzymes artificielles <sup>41</sup>
<u>CHROMATOGRAPHIE<sup>42</sup></u>	Séparation des isomères de position, des groupes fonctionnels, des homologues, des énantiomères
<u>CHIMIE ANALYTIQUE<sup>43</sup></u>	Augmentation de la stabilité et de la solubilité des composés à étudier (RMN, luminescence...) Amélioration de la sensibilité de la mesure (potentiométrie, polarographie..)
<u>SYNTHÈSE ORGANIQUE<sup>44</sup></u>	Accélération de réactions
<u>CHIMIE SUPRAMOLECULAIRE</u>	Synthèse de caténanes, rotaxanes, polymères tubulaires

*Tableau 4 : Exemples d'utilisation des cyclodextrines.*

## 7.2 Pharmaceutique

C'est l'un des domaines d'applications possibles pour nos polymères.

C'est en 1953, que l'on découvre le potentiel des cyclodextrines dans le domaine pharmaceutique, mais il faut attendre les années soixante dix, pour que Frömring expérimente pour la première fois des formulations à base de CD sur les humains.

Les méthodes classiques d'amélioration de la solubilité des médicaments faisaient appel à l'emploi de co-solvants organiques (éthanol, propylène glycol) et des surfactants non ioniques (Tween 80, Cremophor). Malheureusement ces produits induisent des irritations locales lors de l'administration par voie intraveineuse et de plus ils peuvent être un temps soit peu toxiques. Une nouvelle approche par l'utilisation d'émulsions et de liposomes s'est révélée concluante, mais les problèmes techniques liés à la préparation de ces microparticules, à grande échelle, ont mis un frein. Pour surmonter ces obstacles, les recherches se sont tournées vers les cyclodextrines<sup>45,46,47,48</sup> et plus particulièrement vers les dérivés ou les polymères, de meilleure solubilité que les CD natives. Par exemple, les dérivés hydrophiles permettent une amélioration du relargage, les hydrophobes un relargage contrôlé et les ioniques un relargage retardé<sup>49</sup>. Les plus courantes, à ce jour, sont la  $\beta$  hydroxylpropyl CD, commercialisée sous le nom de Trappsol® par Cyclodex et la  $\beta$  sulfobutyléther CD, Captisol® par Cydex<sup>50,51,52</sup>.

Un principe actif, avant qu'il atteigne son organe cible pour agir, doit résister à de nombreux obstacles. Sa forme thérapeutique doit lui permettre de résister aux dégradations thermiques, chimiques... lors de son stockage. Une fois avalé, les différentes enzymes vont entrer jeu, sa partie restée intacte doit ensuite pénétrer dans le système sanguin, par passage à travers les différentes barrières physiologiques. Une fois arrivé à l'organe, il peut se trouver en compétition avec un autre médicament pour l'absorption dans l'organe ou se voir refuser l'entrée par manque d'affinité avec la membrane. Les cyclodextrines peuvent intervenir dans les différents stades de l'élaboration d'un médicament.

### 7.2.1 Formulation

◆ Diminution de l'odeur ou du goût désagréable

◆ Amélioration du conditionnement : réduction de l'hygroscopicité ou transformation du principe actif de sa forme liquide en un produit cristallisé, plus pratique pour la préparation de forme galénique.

◆ Réduction de l'hydrophobicité d'où une meilleure absorption par voie percutanée. Par exemple, Pilard et son équipe<sup>53</sup> ont travaillé sur un anti-arythmique aromatique, présentant des effets secondaires très importants (douleur au point d'injection, veinites), limitant son usage aux cas d'urgence (tachycardie en cours d'opérations cardiaques). Ceci est dû au caractère tensio-actif du principe actif, qui en solution se dimérise. L'inclusion par la CD déplace l'équilibre vers la formation du monomère et donc diminue les effets secondaires.

### 7.2.2 Stockage

Amélioration de la stabilité aux dégradations physiques, chimiques et thermiques (oxydation, sensibilité à la lumière, évaporation...)

### 7.2.3 Séparation d'énantiomères

Par chromatographie d'affinité, la CD a permis de séparer des mélanges racémiques d'intérêt thérapeutique, qui ne pouvaient pas être administrés tel quel, en raison de la toxicité de l'un des énantiomères.

### 7.2.4 Biodisponibilité

◆ Diminution des doses initiales en principe actif dans la formulation puisque qu'il est protégé donc moins d'effets secondaires et de risque de surdosage.

◆ Augmentation de la solubilité et par conséquent passage dans le sang facilité<sup>54,55</sup>

◆ Protection vis à vis des dégradations enzymatiques et des processus biologiques, transformant le médicament en métabolites inactifs ou toxiques

◆ Possibilité de mélanger de principes actifs incompatibles entre eux.

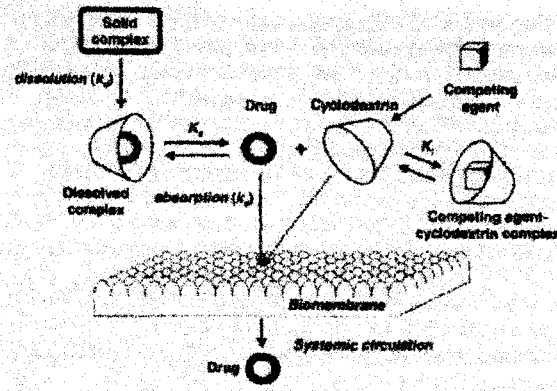


Figure 6 : Mécanisme de relargage du principe actif au niveau de la membrane.

◆ Libération prolongée ou retardée permettant entre autre d'espacer les prises de médicaments

Le relargage du principe actif d'une matrice est régi par sa solubilité intrinsèque qui se voit améliorer par la présence de CD agissant soit par complexation, soit par effet canal<sup>56</sup>, sa seule présence suffit à apporter un minimum d'eau réalisant la solubilité du médicament.

Propriétés	Substances concernées
Amélioration de la biodisponibilité	Indométhacine
Diminution des effets secondaires	Phénylbutazone, indométhacine, piroprofène
Augmentation de la solubilité	Carbamazépine, prostaglandines, vitamines, insuline
Stabilité de molécules volatiles	Menthol, camphre, eucalyptus
Stabilité de molécules oxydables	Vitamine A
Stabilité de molécules hydrolysables	Acide acétylsalicylique

Tableau 5 : Exemples dans le domaine pharmaceutique.

La cyclodextrine est même présente dans les techniques de pointe<sup>57</sup>. La thérapie génétique consiste à l'inactivation du gène par une recombinaison analogue de l'ADN ou au dérèglement de la fonction du gène par une recombinaison avec de petits fragments d'ADN (oligodeoxynucléotides). Les problèmes rencontrés, avec cette technique, est l'acheminement des oligodeoxynucléotides jusqu'au plasma des membranes. L'HP et l'hydroxyéthyle β CD permettent de doubler, voire tripler la concentration en



oligodeoxynucléotides dans les cellules, ceci du fait que ces fragments se voient protéger de la dégradation et que le complexe induit une meilleure interaction avec la membrane.

Composé	Marque	Formulation
PGE/ $\alpha$	Prostandin	Infusion intraarterielle
Piroxicam/ $\beta$	Brexin, Cyclodol	Comprimés, suppositoires
Huile de garlic/ $\beta$	Allidex	Dragées
Nitroglycérine/ $\beta$	Nitroperm	Comprimés lyophilisés
Céphalosporine/ $\beta$	Meiact	Comprimés
Hydrocortisone/HP $\beta$	Dexocort	Solution
Cofotiam hexetil/ $\alpha$	Taketiam	Comprimés pelliculés

Tableau 6 : Exemples de produits commerciaux.

### 7.3 Agrochimique

Les avantages suscités par la formation de composés d'inclusion sont :

- ◆ La modification des propriétés physico-chimiques du pesticide (mouillabilité, volatilité, hygroscopicité).
- ◆ L'amélioration de la stabilité chimique et physique.
- ◆ L'augmentation de la mouillabilité et du taux de dissolution des molécules faiblement solubles.
- ◆ La transformation du pesticide d'une forme résistante mal au stockage et à la manipulation, dégageant des odeurs désagréables et toxique (liquide volatil), en un composé solide (poudre dispersée).
- ◆ L'homogénéité et l'uniformité en concentration du pesticide dans la formulation finale.
- ◆ La réduction de la pollution : sa dissolution étant plus rapide avec un meilleur rendement, le pesticide voit un accroissement de sa biodisponibilité, ce qui autorise un dosage moins important donc une diminution du prix de revient et un produit plus « écologique ».
- ◆ Le ciblage d'action à l'espèce nuisible. En effet, la pulvérisation de l'agent actif sur les plantes, laisse des résidus potentiellement consommables en même temps que la plante par d'autres insectes inoffensifs qui périssent. La complexation produit un composé moins toxique et facilement détoxifié par l'organisme de l'insecte non ciblé.

Molécules	Effet de la complexation
Herbicides Benthiocarb <sup>58,59</sup>	Diminution de la volatilité
Régulateurs de croissance Triacontanol	Augmentation de la solubilité
Fongicides Tricyclazole Indone-30-one	Diminution de la phytotoxicité Diminution de l'irritation dermale
Insecticides Parathion <sup>60</sup> Malathion Pyréthrinoides Gammexane Piperonylbutoxide	Augmentation de la stabilisation à la lumière Diminution des odeurs Stabilisation aux UV Séparation des isomères Augmentation de l'effet synergie
Répulsifs DEET	Libération retardée

Tableau 7 : Exemples dans le domaine agrochimique.

Szente<sup>61</sup> a pu vérifier les améliorations citées ci dessus pour cinq pesticides (malathion, DDVP (dichlorvos O,O-diméthyl-2,2-dichlorovinylphosphate), sumithion, chlorpyrifos, sulprofos). La préparation des complexes est réalisée par la technique à sec, qui consiste à additionner dans une solution de cyclodextrine (113,5 g  $\beta$  CD + 250 mL d'eau), un nombre équimolaire (par rapport à la CD) de pesticide et à agiter le tout vigoureusement (600tr/min) pendant 5 heures. Le solide est récupéré par filtration et est comparé pour toutes les expériences, avec un mélange physique de pesticide / amidon.

Dans tous les cas, il a pu observer que la forme présentée initialement par l'agent actif (liquide, huile ou solide sous forme de cire) est disparue au profit d'une poudre bien dispersée hydrophile, non hygroscopique et non odorante. Le pesticide, ainsi encapsulé, est moins volatil et sa durée de vie au stockage accrue.

On peut citer en exemple les résultats obtenus pour le malathion.

	% de perte de substances organiques volatiles			
	60-100°C	100-130°C	130-180°C	180-250°C
Malathion/ amidon	78	5	6	0
Malathion/ $\beta$ CD	6	11	39	40

Tableau 8 : Etude de la réduction de volatilité.

	% de pesticide restant dans la formulation					
	T=0	1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 semaines	5 semaines
Malathion/ amidon	100	78	70	67	66	63
Malathion/ $\beta$ CD	100	100	103	97	96	98

Tableau 9 : Etude de la résistance au stockage à 40°C et sous 75% d'humidité.

#### 7.4 Complexation d'insecticides et répulsifs

Nous allons passer en revue les applications des CD existantes et recensées au travers de la littérature et des brevets, dans le domaine de la lutte contre les insectes. Nous verrons que les résultats obtenus justifient notre idée d'utiliser le greffage des CD sur textiles pour améliorer la durée de vie des TAM.

Un produit commercial à vu le jour<sup>65</sup>, il s'agit d'un film plastique recouvrant la plante à protéger dans lequel on a incorporé, dans le polymère fondu, un complexe pyréthriinoïde/ $\beta$  CD.

Une nouvelle méthode<sup>66</sup> d'analyse et de caractérisation des complexes par fluorescence induite photochimiquement (PIF) a permis d'évaluer les constantes de formation du complexe entre la deltaméthrine et la  $\beta$  CD et la HP  $\beta$  CD, égales respectivement à  $627 \text{ M}^{-1}$  et  $828 \text{ M}^{-1}$ .

Mifune et ses collaborateurs<sup>62</sup>, en 1974, ont stabilisé les pyréthrines naturelles et les pyréthriinoïdes synthétiques (perméthrine, tetraméthrine, diméthrine, phénothrine, benathrin, resmethrine, properthrine, japothrine, furamethrine) par complexation avec la cyclodextrine. Le produit contient de 0,5 à 1,5 moles d'insecticide pour 1 mole de CD. Le lavage à l'eau froide ou une extraction par soxhlet à l'éther d'un complexe 1:1

alléthrine/CD, n'ont pas permis d'ôter l'insecticide, puisque aucune trace d'alléthrine libre n'a pu être détectée par les différentes mesures.

De plus l'activité insecticide des pyréthrinoïdes complexées est meilleure que celle des substances libres. Ici l'exemple de la resméthrine et de la pyréthrine.

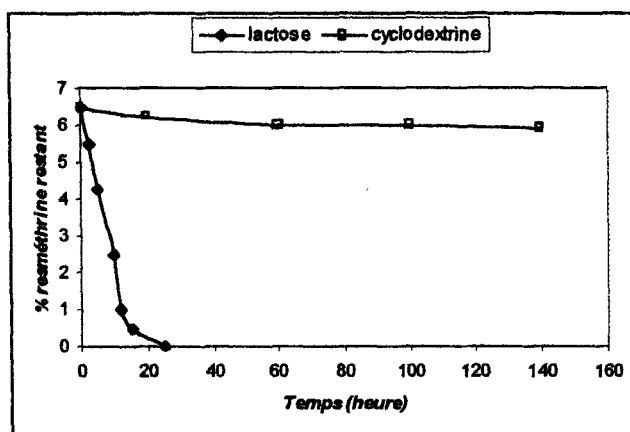
Substance	Temps (min) nécessaire pour avoir 50% d'effet KD	% de cafards morts après 24H
Resméthrine	4'20	80
Resméthrine + $\beta$ CD	3	100
Pyréthrine	4'10	80
Pyréthrine + $\beta$ CD	3'50	90

Tableau 10 : Mesure de l'activité insecticide des complexes CD/pyréthrinoïdes.

Une autre expérience consiste à exposer pendant 60 heures aux radiations UV, des complexes réalisés avec une variété de pyréthrinoïdes (de rapport 0,5/1 insecticide/CD). Celui ci est ensuite analysé par chromatographie gaz. Les conclusions montrent que sous sa forme libre, l'ingrédient se décompose à raison de 8,8 à 30,5% mais seulement de 0,9 à 3,4 % sous sa forme complexée.

En 1977, Kariya<sup>62</sup> a investigué l'activité insecticide de complexe pyréthrine/ $\beta$  CD et resméthrine/ $\beta$  CD sur des larves parasites du thé. Les complexes ont le même pouvoir insecticide que les molécules seules en notant toutefois une diminution de l'activité des larves.

Szejtli<sup>63</sup>, a également étudié l'irradiation sous lampe UV (256 nm) d'un complexe resméthrine/ $\beta$  CD, en le comparant à un mélange physique resméthrine/lactose. Il a quantifié le taux résiduel en insecticide au fil du temps. Ce dernier au bout de 20 heures est nul pour le mélange lactose mais constant et inchangé après 140 heures en présence de CD.



Graphique 3 : Stabilité du complexe en fonction du temps d'exposition sous UV.

Le méthylaziphos est un insecticide et un acaracide efficace ayant comme inconvénients une odeur déplaisante et une toxicité dermale. Marzona<sup>67</sup> et son équipe ont synthétisé, par la méthode en suspension, un complexe  $\beta$  CD/acaricide 3:2 et ont évalué les améliorations induites par l'encapsulation.

Ils ont pu remarquer que la solubilité de l'agent actif a été multipliée par un facteur 3,8 et par des déterminations spectroscopiques, des propriétés physico-chimiques de l'insecticide, au cours du temps, que le complexe stocké sous sa forme solide, avait une longévité de 7 mois.

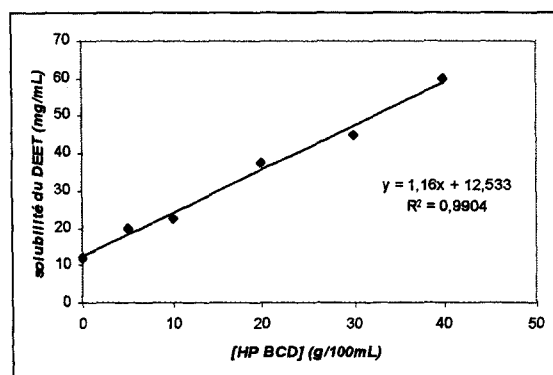
Des études de toxicité ont démontré que la complexation ne réduisait pas la toxicité orale mais la  $LD_{50}$  dermale sur des rats, est passé de 1784 mg/kg (forme non complexée) à des valeurs supérieures à 4000 mg/kg.

Enfin l'expérimentation sur le terrain de l'activité insecticide et acaricide met en évidence que la présence de  $\beta$  CD ne l'altère pas puisque les résultats sont comparables au méthylaziphos seul.

Quant au répulsif le DEET, sa forme complexée avec la  $\beta$  CD<sup>63</sup> contient encore 97% de produit actif après une exposition de 10 jours à 60°C contre les 28% pour la substance photolabile seule.

Qi<sup>64</sup>, a tracé le diagramme de solubilité d'après la méthode d'Higushi pour le DEET en présence d'HP  $\beta$  CD et a observé la nette progression linéaire de la solubilité de

ce dernier en fonction de l'accroissement de la concentration en cyclodextrine, ce qui lui a permis de déduire que le complexe formé est soluble, très stable et de stœchiométrie 1:1.



Graphique 4 : Diagramme de solubilité du DEET en présence d'HP CD.

Szente<sup>68</sup> a obtenu par la méthode de co-cristallisation, des complexes de  $\beta$  CD avec le fenitrothion, malathion (insecticides), ER-264 (synergant) et le DEET (répulsif) sous forme de poudre. Par des études (rayons X et thermogravimétriques (ATG)), il a d'abord prouvé la complexation, puis il s'est penché sur les bénéfices de la complexation en terme de stabilité au stockage (60°C pendant 2 semaines), de mouillabilité et de dissolution de l'agent actif dans l'eau à 25°C. Dans tous les cas, l'encapsulation est présente et améliore les propriétés citées précédemment.

Jours	% de pesticide restant			
	DEET		Malathion	
	A	C	A	C
0	13.5	14	22	22.4
1	10.1	15.4	15.4	22.9
3	10.3	14.5	14.5	21.8
6	6.9	13	14.7	21
10	3.8	13.5	10.5	21.7
14	3.3	13.1	6.8	21

Tableau 11 : Exemple de stabilité au stockage pour le DEET et le malathion (A= mélange physique et C= complexe)

Le DEET est le plus populaire des répulsifs depuis 40 ans, cependant il a la propriété néfaste d'être rapidement absorbé par la peau, conséquence d'effets secondaires. Le plus surprenant dans les formulations commerciales, c'est qu'elles stabilisent le DEET avec l'éthanol comme co-solvant, qui lui-même a un effet synergisant sur la pénétration dermale du répulsif ; l'étude de Pronick<sup>69</sup> a pour but d'investiguer l'emploi des CD (HP  $\beta$  et  $\gamma$ , respectivement à 30 et 20% en poids) comme additifs.

Ceci consiste tout d'abord à étudier le relargage du DEET de la formulation vers une membrane synthétique (proche de la peau humaine) en fonction de la concentration en CD et du temps, par des mesures UV et également d'évaluer la réduction de volatilité lors d'une exposition à 32°C pendant 30 minutes, par micro-extraction, suivie d'un dosage par chromatographie gaz et enfin la stabilité au stockage de la formulation à 50°C pendant 28 jours. Dans toutes les expérimentations le témoin est le DEET dissous dans l'éthanol dans les mêmes proportions.

Pour les trois tests, les formulations à base de CD sont meilleures que la référence. Néanmoins la différenciation entre l'HP  $\beta$  CD et la  $\gamma$  CD est difficile à apprécier du fait de résultats très proches et que selon la propriété mesurée, on a modification du classement : pour la volatilité éthanol <<  $\gamma$  CD < HP  $\beta$  CD pour le stockage éthanol << HP  $\beta$  CD <  $\gamma$  CD.

### 7.5 Les textiles « actifs » à base de CD

Les avantages que procurent les cyclodextrines tels que leur faible coût, leur non toxicité, leur biodégradabilité et leurs propriétés complexantes vis à vis de nombreuses substances dites « actives », ont séduit les industriels du textile qui ont vu, en elle, un espoir de diversifier, d'innover et de conquérir le nouveau marché des textiles dits « intelligents ».

Les cyclodextrines interviennent à trois niveaux, le premier dans les procédés d'ennoblissement (teinture...), le second par imprégnation sur les fibres (Fébrèze®) et enfin par greffage permanent ou dépôt permanent sur les textiles.

### 7.5.1 Les cyclodextrines en tant qu'auxiliaires

La teinture pose des problèmes en terme d'écologie. En effet elle est demandeuse d'auxiliaires et de colorants polluants et difficiles à recycler, qui sont rejetés très souvent sous forme d'effluents.

La mise en évidence de la complexation des colorants par les cyclodextrines a été prouvée dans la littérature par spectrophotométrie UV/Visible<sup>70</sup> et par RMN<sup>71</sup>.

Par leur pouvoir de solubilisation, les CD vont jouer un rôle de surfactant avec les colorants (très faible solubilité dans l'eau comprise entre 0,1 et 10 mg/L) pour donner une teinture uniforme. Dans le cas des fibres de polyester, le même résultat est obtenu avec un surfactant classique (1 g/L) ou avec la CD (à 0,3 g/L)<sup>72</sup>.

Plusieurs exemples utilisent les CD comme inhibiteur pour la teinture des fibres synthétiques ou pour la teinture trichromatique du coton. C'est à dire qu'on place dans le bain d'imprégnation le colorant, les cyclodextrines natives ou modifiées et d'éventuels auxiliaires, ces dernières diminuent le taux de teinture (car le complexe plus volumineux pénètre plus difficilement que la substance seule) mais accroît l'affinité du colorant pour la fibre. Denter<sup>73/74</sup> a étudié le cas de la monophényl  $\beta$  CD et le 4-aminoazobenzène. Cependant Bushmann<sup>70</sup> a remarqué que l'incorporation directe des CD dans le bain améliorerait la teinture mais ceci à condition de changer les paramètres usuels (augmentation de la température...) ce qui n'est pas faisable économiquement pour l'industrie, c'est pourquoi une nouvelle voie s'est créée. Elle consiste à préformer le complexe colorant/CD puis à l'introduire dans le procédé de teinture. En solution aqueuse, celui ci se dissocie et libère ainsi le colorant, dont l'agrégation est rendue moins probable par la présence de CD, il se dissout alors plus facilement et il est plus vite absorbé par la fibre. De ce fait, la réduction du taux de colorant résiduel dans les eaux de rejets par rapport aux méthodes classiques et le non emploi d'auxiliaires sont visibles<sup>75</sup>.

La présence de surfactant dans les différentes étapes de la conception du textile et la bonne affinité fibre/surfactant procurent des modifications de la surface des tissus (variation de la mouillabilité, de l'affinité pour la teinture...) ou des gênes à l'application ultérieure de traitements (finition hydrophobe, dépôt de couches...). Buschmann<sup>75</sup> a étudié



la contribution de la  $\beta$  CD méthylée ajoutée lors du lavage, sur la mouillabilité de fibres de polyester en présence de plusieurs surfactants.

Surfactant	Traitement	T <sub>1</sub> (s)	T <sub>2</sub> (s)
aucun	témoin	>3600	>>3600
Brij 96	Non lavé	<1	<1
	Lavé	71	396
	Lavé + 1,8% CD	557	1368
Hyamin	Non lavé	<1	<1
	Lavé	6	126
	Lavé + 1,8% CD	2895	>3600

Tableau 12 : Etude de la mouillabilité (T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> correspondent respectivement aux temps du début de la mouillabilité et à la mouillabilité complète).

Les étoffes cellulosiques comportent des impuretés (colle venant du tissage, cire, impuretés végétales) ce qui nécessite une étape de décapage (« scouring »). Les procédés actuels ne sont pas totalement respectueux de l'environnement. Haschem<sup>76</sup> démontre que la présence de la  $\beta$  cyclodextrine et d'un agent mouillant dans le bain de « scouring », accomplit d'une part l'élimination de la cire par encapsulation et d'autre part le complexe ainsi formé, se dissout avec une autre impureté du coton par le biais de l'agent mouillant. Ainsi l'enlèvement est plus efficace et écologique.

### 7.5.2 Les CD déposées sur les fibres

Sur le produit fini, les cyclodextrines ou leur complexe déposés par simple imprégnation ou pulvérisation, exercent une influence positive sur les propriétés du tissu mais sur une courte durée, vu l'inexistence de lien CD/fibre permanent.

La littérature regorge d'études de complexation en solution ou à l'état solide de molécules odorantes ou responsables de mauvaises odeurs. Ceci a été transféré à l'ennoblissement textile<sup>77</sup>. Le premier cas par l'intermédiaire du complexe CD/parfum préformé sous forme solide, qui réduit la volatilité du parfum et donc un meilleur stockage. Il est mélangé avec les détergents ou autres produits nécessaires à l'entretien des tissus ou placé au sèche-linge, où la présence d'humidité provoque le relargage du déodorant et

produit une bonne senteur sur les vêtements. L'effet inverse, quant à lui, est possible en pulvérisant une solution aqueuse de cyclodextrine sur les surfaces textiles (rideaux, vêtements, moquettes...) où elle est capable d'inclure les molécules produisant des mauvaises odeurs (fumée de cigarettes, acide butyrique...) et de former un complexe solide n'adhérant plus au tissu et se décrochant de ce dernier lors d'une action mécanique (frottement...) ou lors du lavage, car la solubilité du complexe dans l'eau est meilleure que la substance seule<sup>78</sup> : c'est le principe d'action du Fébrèze® de Procter and Gamble.

### 7.5.3 Finition permanente par les CD

La fixation permanente entre la fibre et la CD, la multiplicité des molécules à encapsuler et la résistance d'un tel système au temps et au lavage, octroient des possibilités intéressantes aux textiles, à la vue du nombre de brevets publiés, quasi inexistantes pour les applications des cyclodextrines vues précédemment. La finition permanente se fait soit par greffage covalent, soit par l'intermédiaire d'agents liants ou de résines.

Voici donc une revue concernant les brevets d'applications, qui font intervenir des CD greffées sur des supports textiles.

Le tableau ci dessous montre les principaux domaines d'applications, où les CD sont déjà employées.

	Domaine d'application			Action
	Habillement	Médical	Technique	
Fongicide, bactéricide, antimicrobien		*	*	Augmentation de la disponibilité et de la durée de vie
Parfum	*			Libération contrôlée
Molécules médicamenteuses		*		Libération contrôlée
Absorbants d'UV	*			Protection de molécules sensibles
Répulsifs, insecticides	*			Libération prolongée
Polluants			*	Rétention

Tableau 13 : Les divers champs d'application et l'action apportée par les CD<sup>78</sup>.

### 7.5.3.1 Fongicide, bactéricide<sup>80</sup>, antimicrobien<sup>81</sup>

Lee<sup>84</sup> a démontré que la fixation chimique d'un complexe entre un dérivé acrylamidométhylé de  $\beta$  CD et l'acide benzoïque fournit un textile antimicrobien efficace à 100% même après lavage.

### 7.5.3.2 Parfums

L'effet de libération contrôlée de fragrances est réalisé en déposant une couche contenant l'agent actif et les cyclodextrines sur le textile<sup>82</sup>, mais également en incorporant directement le complexe CD/parfum dans la masse, lors de la mise en forme des fibres synthétiques<sup>83</sup>.

Le greffage de acrylamidométhyle  $\beta$  CD permet une rétention de la vanilline sur des textiles exposés à l'air ambiant ou à 80°C pendant une durée supérieure à 14 jours, alors que le témoin n'est actif que 2 jours<sup>84</sup>.

La rétention des mauvaises odeurs peut être aussi envisagée. En effet la pénétration des molécules responsables d'odeurs désagréables telle que l'acide butyrique (transpiration), au cœur des fibres, est inhibée par les cyclodextrines greffées chimiquement par des agents difonctionnelles (par exemple le diméthylolcarbamide) sur le polyester<sup>85,86</sup>, sur la laine<sup>87,88</sup>, sur la viscose, rayon ou le polyamide<sup>89</sup> et le coton<sup>90</sup>.

### 7.5.3.3 Médicaments

De telles étoffes appliquées directement sur la peau agiraient en tant que patch. Au contact de la peau, le principe actif se libère et pénètre dans l'organisme<sup>91</sup>.

### 7.5.3.4 Polluants

L'objectif est d'optimiser la capacité de filtres préexistants pour contrôler la pollution atmosphérique des usines<sup>92</sup>, mais également la conception de filtres pour la dépollution des sols ou des eaux contaminés, de faible coût et écologiques<sup>93,94</sup>.

### 7.5.3.5 Répulsifs, insecticides<sup>99,96</sup>

Akasaka<sup>97,98</sup> traite des fibres acryliques lors de leur mise en œuvre, par une composition renfermant de la cyclodextrine ou un polymère de CD de faible masse (0,34%), de l'insecticide (0,14%) et un siloxane.

Shibauchi<sup>99</sup> dépose sur les surfaces textiles de matériaux pour usage animal, une résine synthétique à base de polymère acrylique, mixé avec des coagulants et le complexe CD/agent actif.

Enfin Furuya<sup>100</sup> travaille sur des fibres acryliques gonflées par une préparation de siloxane modifié par des groupements amino ou époxy et du complexe CD/répulsif (isobornylthiocynoacétate). Il obtiendrait une activité de 100% contre les 80% du témoin pour les textiles ayant subi aucun lavage et 80% (50% témoin) après 20 lavages.

### 7.5.3.6 Autres

Les deux derniers exemples s'occupent de l'encapsulation de produits hydroscopiques, protégeant les fibres de la reprise d'humidité<sup>101</sup> ou encore d'agents antistatiques<sup>102</sup>.

- 1 Lehn J.-M.  
« La Chimie Supramoléculaire: Concepts et perspectives », Traduction française, Ed.  
DeBoeck Université, 1997
- 2 Villiers A. Sur la fermentation de la fécule par l'action du ferment butyrique.  
Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci., 112, p.536-537, 1891
- 3 Schardinger F., Z. Unters.  
Nahrungs, Genußmittel, Gebrauchsgegenstände, 6, p.865, 1903
- 4 Schardinger F.  
Zentr. Bakteriolog. Parasitenk., 29, p. 188, 1911
- 5 Cramer F. and Henglein F.M. Gesetzmässigkeiten bei der bildung von addukten der  
cyclodextrine.  
Chern. Ber., 90, p.2561-2575, 1957
- 6 J. Szejtli Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry.  
Chem.Rev. 98 p.1743-1753 1998
- 7 Szejtli J.  
Comprehensive Supramolecular Chemistry: Cyclodextrins-Historical, background, 3, p.3,  
1998
- 8 Casu B. Recenti contributi alla conoscenza della struttura dell'amilosia e delle  
ciclodextrine.  
La Chimica e l'Industria, 48 (9), p.921-930, 1966
- 9 Duchêne D. Debruères B. et Brétillon A. Les cyclodextrines : nature, origine et intérêt  
en pharmacie galénique.  
Labo. Pharma. Probl. Tech., 32 (348), p.842-850, 1984
- 10 Szejtli J.  
Cyclodextrin Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1988
- 11 Saenger W. Cyclodextrin inclusion compounds in research and industry.  
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 19, p.344-362, 1980
- 12 Wenz G. Cyclodextrins as building blocks for supramolecular structures and functional  
units.  
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33(8), p.803-821, 1994
- 13 Bender M.L., Komiyama M.  
Cyclodextrin Chemistry, Springer, Berlin, 1978
- 14 Szejtli J.  
Cyclodextrins and their inclusion complexes, Akademiai Kiado, Budapest, 1982
- 15 F.R. Martins R. Hatti-Kaul A new cyclodextrin glycosyltransferase from an alkaliphilic  
bacillus agaradhaerens isolata : purification and characterization.  
Enzyme microb.techno. 30(1) p.116-124 2002

- 16 Duchêne D.  
Cyclodextrin and their industrial uses, Editions de Santé, Paris, 1987
- 17 Mifune A., Shima A. Cyclodextrins and their applications.  
J. Synth. Org. Chern. Jpn., 35, p. 116, 1977
- 18 French D., Levine M.L., Pazur J.H., Norberg E. Schardinger dextrins preps and soly of  
alpha, beta and gamma dextrins.  
J. Am. Chem. Soc., 71, p.353, 1949
- 19 Uekama K. et Otagiri M. Cyclodextrins in drug carrier systems.  
CRC Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst., 3(1), p. 1-40, 1987
- 20 Uekama K. Irie T. Alleviaton of porchlorperazine-induced primary irritation of skin by  
cyclodextrin complexation.  
Pharm. Int., 6, p. 1, 1985
- 21 Connors K.A. The stability of cyclodextrin complexes in solution.  
Chem.Rev., 97(5), p.1325-1357, 1997
- 22 Bekers O., Uijtendaal E.V., Beijnen J.H., Bult A., Undenberg W.J.M. Effect of  
cyclodextrins on the chemical stability of mitomycins in alkaline solution.  
Drug Dev. Ind. Pharm., 17 (11), p. 1503, 1991
- 23 Catena G.C., Bright F. Thermodynamic study on the effects of beta-cyclodextrin  
inclusion with anilinoaphtalenesulfonates.  
Anal. Chem., 61(8), p.905-909, 1989
- 24 Duchêne D.  
New Trends in Cyclodextrins and derivatives, Editions de Santé, Paris, 1991
- 25 Szejtli J. Cyclodextrins and the molecular encapsulation.  
Chimicaoggi, p.17-21,1987
- 26 Casu B. Structure and inclusion properties of cyclodextrin.  
Chimicaoggi p.23-25, 1987
- 27 Kikuchi M., Uemura Y., Hirayama F., Otagiri M, Uekama K. Improvement of some  
pharmaceutical properties of carmofer by cyclodextrin complexation.  
J. Incl. Phenom., 2, p.623, 1984
- 28 Schiller R.L., Lincoln S.F., Coates J.H. The inclusion of pyronine Y by beta and gamma  
cyclodextrin: a kinetic and equilibrium study.  
J. Chem. Soc. Faraday Trans, 83(11), p.3237-3248, 1987
- 29 Andersen F.M., Bundgaard H. Inclusion complexation of disulfiram with cyclodextrin to  
enhance aqueous solubility.  
Arch. Pharm. Chem., 11, p.7, 1983
- 30 Chow D.D., Karara A.H. Characterization, dissolution and bioavailability in rats of

- 
- ibuprofen-beta-cyclodextrin complex system.  
Int. J. Pharm., 28, p.95,1986
- 31 Nakai Y., Yamamoto K., Terada K., Watanabe D. New methods for preparing cyclodextrin inclusion compounds. I Heating in a sealed container.  
Chem. Pharm. Bull., 35, p.4609,1987
- 32 Briggner L.E., Ni X.R., Tempest F., Wadsö I.  
Thermochim. Acta, 109, p. 13 9, 1986
- 33 Kano K., Hashimoto S., Imai A., Ogawa T. Three-component complexes of cyclodextrins. Exciplex formation in cyclodextrin cavity.  
J. Incl. Phenom., 2, p.737, 1984
- 34 Cramer F., Saenger W., Spatz H.-C. Inclusion compounds XIX The formation of inclusion compounds of alpha-cyclodextrin in aqueous solutions. Thermodynamics and kinetics.  
J. Am. Chem. Soc., 89, p. 14, 1967
- 35 Szejtli J. Cserbati T. Bordas B. Bojarski J. Correlation between structure and TLC properties of barbiturates.  
Kontakte, 2, p.30-35, 1988
- 36 Szejtli J. Cyclodextrins in biotechnology.  
Die Stärke 38(11) p.388-390 1986
- 37 Hedges A.R. Industrial applications of cyclodextrins.  
Chem.Rev.,98,p.2035-2044, 1998
- 38 Baudin C. Pean C. Perly B. Gosselin P. Inclusion of organic pollutants in cyclodextrins and derivatives.  
Intern.J.Environ.Anal.Chem, 77(3), p.233-242, 2000
- 39 Kolengede A.N.R. Hassa M.A. Cyclodextrin complexed flavors retention in extracted starches.  
Journal of Food Science 62(5) p.1057-1060 1997
- 40 Citerni U. Cyclodextrin complexes in cosmoceuticals.  
SÖFW-Journal 127 2001 p.72-76
- 41 Jullien L. Valeur B. Lehn J.M. Effet d'antenne dans les cyclodextrines multichromophoriques.  
Lettres des Sciences chimiques N°62 1999
- 42 Schneiderman E. Stalarp A.M. Cyclodextrins : a versatile tool in separation science.  
Journal of Chromatography B 745 p.83-102 2000
- 43 Mosinger J. Tomankova V. Nemcova J. Zyka J. Cyclodextrins in analytical chemistry.  
Analytical Letters 34(12) p.1979-2004 2001
- 44 Takahashi K. Organic reactions mediated by cyclodextrins.  
Chem.Rev. 98 p.2013-2033 1998

- 45 Loftson T. Cyclodextrins in pharmaceutical formulations.  
Nordic Industrial fond p.1-40 1998
- 46 Irie T. Uekama K. Pharmaceutical Applications of cyclodextrins III Toxicological issues  
and safety evaluations.  
Journal of Pharmaceutical Sciences 86(2) p.147-162 1997
- 47 Uekama K. Hirayama F. Irie T. Cyclodextrin drug carrier systems.  
Chem.Rev. 98 p.2045-2076 1998
- 48 Duchêne D. Vautier C. Les cyclodextrines : une possibilité d'amélioration des qualités  
pharmacotechniques des principes actifs.  
Les entretiens de Carla tome VII p.109-119 1986
- 49 Masson M. Loftson T. Fridriksdottr H. Complexation of drug compounds with ionic and non  
ionic cyclodextrins.  
Proceedings of the Eight Int.Symp. on Cyclodextrins p.365-368 Kluwer Academic  
Publishers 1996
- 50 Capello B. Carmignani C. Iervolino M. La Rotonda M.I. Saettona M.F. Solubilization of  
tropicamide by hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin and water-soluble polymers in viro/in vivo  
studies.  
International Journal of pharmaceutics 213 p.75-81 2001
- 51 Kobetic R. Junsic B.S. Bonnette S. Tsai J.S.C. Salvatore S.J. Study of the lorazepam :  
cyclodextrin inclusion complexes using electrospray ionization mass spectrometry.  
Tetrahedron Letters 42 p.6077-6082 2001
- 52 Dollo G. Le Corre P. Chollet M. Chevanne F. Bertault M. Burgot J.L. LeVerge R.  
Improvement in solubility and dissolution rate of 1,2-dithiole-3-thiones upon  
complexation with  $\beta$  cyclodextrin and its hydroxylpropyl and sulfobutylether 7  
derivatives.  
Journal of pharmaceutical Sciences 88(9) p.889-895 1999
- 53 Pilard F. Perly B.  
[www-dreacam.cea.fr/scm/science9697/frapact/themcsc5/pharmaco.htm](http://www-dreacam.cea.fr/scm/science9697/frapact/themcsc5/pharmaco.htm)
- 54 Aigner Z. Dombi G.Y. Kota M. Increasing the solubility characteristics of D-Norgestrol  
with cyclodextrins.  
Proceedings of the Eight Int.Symp. on Cyclodextrins p.317-320 Kluwer Academic  
Publishers 1996
- 55 Kreaz R.M. Dombi G.Y. Kota M. Increasing the solubility of furosemide with  
cyclodextrins.  
Proceedings of the Eight Int.Symp. on Cyclodextrins p.341-344 Kluwer Academic  
Publishers 1996
- 56 Sangelli M.E. Zema Z. Maroni A. Poppali A. Giordana F. Influence of beta cyclodextrin  
on the release of poorly soluble drugs from inert and hydrophilic heterogeneous  
polymeric matrices.



- Biomaterials 22 p.2647-2651 2001
- 57 Uchimila T. Rakoczy P.E. Garrett K.L. Constable I.J. The use of synthetic polymers for delivery of therapeutic antisense oligodeoxynucleitides.  
Biomaterials 23 p.321-342 2002
- 58 Dailey D. Bland J.M. Trask-Morrell B.J. Preparation and characterization of cyclodextrin complexes of insecticides Alicarb and sulprofos.  
J.Agric.Food Chem. 41 p.1767-1775 1993
- 59 Morillo E. Fernandez-Urrusuno R. Arias M.J. Perz-Martinez J.I. Gines J.M. Study of complexation between the pesticide chlorpyrifos and  $\beta$  and HP  $\beta$  cyclodextrins.  
Proceedings of the Ninth Int.Symp. on Cyclodextrins p.595-599 Kluwer Academic Publishers 1998
- 60 Shiwata S.I. Kamiya M. Structural study on inclusion complexes of cyclodextrins with organophosphorus pesticides by use of rotational strength analysis method.  
Chemosphere 41 p.701-704 2000
- 61 Szente L. Stable, controlled-release organophosphorus pesticides entrapped in  $\beta$  cyclodextrin I solid state characteristics.  
Journal of thermal analysis 51 p.957-963 1998
- 62 Szejtli J.  
Cyclodextrins and their inclusion complexe Akademiai kiado Budapest 1982
- 63 Szejtli J.  
Cyclodextrin technology Kluwer Academic Publishers 1988
- 64 QI Z.H. Cyclodextrins for controlled delivery.  
Polym.Mater.Sci.Eng. 76 p.448 1997
- 65 Shibauchi I.  
Jpn Kokai 137804 1986
- 66 Coly A. Aaron J.J. Cyclodextrin-enhanced fluorescence and photochemically-induced fluorescence determination of five aromatic pesticides in water.  
Analytica Chimica acta 360 p.129-141 1998
- 67 Marzona M. Carpignana R. Girelli S. Dolci M.  $\beta$  cyclodextrin complex of the insecticide azinphos-methyl.  
Proceedings of the Eight Int.Symp. on Cyclodextrins p.619-622 Kluwer Academic Publishers 1996
- 68 Szente L. Magisztrack H. Szejtli Formulation of insect controlling agents with  $\beta$  cyclodextrin.  
J. Pestic.Sci 28 p.7-16 1990
- 69 Proniuk S. Liederer B.M. Dixon S.E. Rein J.A. Kallen M.A. Blanchard J. Topical formulation studies with DEET and cyclodextrins.  
Journal of pharmaceutical sciences 91(1) p.101-110 2002
-

- 70 Bushmann H.J., CD-dye complexes and their use in dyeing process.  
Proceedings of the Eight Int.Symp. on cyclodextrins p.547-552 Kluwer Academic  
Publishers 1996
- 71 Savarino P. Viscardi G. Quagliotto P. Montoneri E. Barni E., Reactivity and effects of  
cyclodextrins in textile dyeing.  
Dyes and pigments 42 p.143-147 1999
- 72 Buschmann H.J. Knittel D. Schollmeyer E., Cyclodextrine als egalisiertungsmittel für  
polyester-HAT-färbungen.  
Text.Prax.Int. 45 p.376 1990
- 73 Denter U. Buschmann H.J. Schollmeyer E. Trichromatic dyeing of cotton: interactions  
between dyes and auxiliaries.  
Textilveredlung 26(4) p.119 1991
- 74 Buschmann H.J. Knittel D. Schollmeyer E., Cyclodextrine and dextrine als neue  
hilfsmittel in der fäberei.  
Melliand Textilberichte 1991
- 75 Buschmann H.J. Denter U. Knittel D. Schollmeyer E., The use of cyclodextrins in textile  
process-An overview.  
J.Text.Inst. 89(3) p.559-561 1998
- 76 Haschem M. El-Bisi M. Hebeish A., Innovative scouring for cotton-based textiles.  
Engineering in life science 2(1) p.23-28 2002
- 77 Buschmann H.J. Knittel D. Schollmeyer E., Textile materials with cyclodextrins.  
Melliand Textilberichte p.94-96 2001
- 78 Reineccios G.A. Risch S. Isolation, separation and characterization of flavor compounds  
in lipids.  
J. Perf.Flavorist 11 p.1 1986
- 79 Denter U. Schollmeyer E, Surface modification of synthetic and natural fibres by  
fixation of cyclodextrin derivatives.  
Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry 25 p.197-202 1996
- 80 Kawamura, Makoto Antibacterial odor-absorbing polyurethane elastic fibers  
JP 09228144 1997
- 81 Mimakis Antimicrobial fine granules containing camellia oil and starch and antimicrobial  
fiber materials containing them.  
JP 09315920 1997
- 82 Osaka Y. Kagahu K., Imparting lasting fragrance to non woven fabrics  
JP 06116871 1994
- 83 Fujimura T.

---

JP 85259648 1985

- 84 Lee M.H. Youn K.J. KO S.W., Grafting onto cotton fiber with acrylamidomethylated  $\beta$  cyclodextrin and its application.  
J.Appli.Polym.Sci. 78 p.1986-1991 2000
- 85 Poulakis K. Buschmann H.J. Schollmeyer E. Antiperspicant finish for polyester textiles comprises cyclodextrin and/or derivates chemically and/or physically bonded by cellulose polymer.  
DE 4035378 1996
- 86 Ito M. Yakazawa M. Kitamura S.  
JP 03014678 1991
- 87 Kawabura K. Machimoto M. Kuwabara N. Yashibi I.  
JP 02251681 1990
- 88 Kawabura K. Machimoto M. Kuwabara N. Yashibi I.  
JP 02127573 1990
- 89 Buschmann H.J. Knittel D. Schollmeyer E. Resin finishing of cotton in the presence of cyclodextrins for depositing fragrances.  
Melliand Textilberichte 72 p.1012 1991
- 90 Buschmann H.J. Knittel D. Schollmeyer E., Hochveredlung von baumwolle in anwesenheit von cyclodextrines zur einlagerung von dufstoffen.  
Melliand Textilberichte 72 p.198-199 1991
- 91 Schollmeyer E. Buschmann H.J., Textile material useful for transdermal delivery of a drug which is incorporated into cyclodextrin fixed to the material.  
DE 19810951
- 92 Buschmann H.J. Dantz D. Jansen K.J. Knittel D. Schollmeyer E., Einsatz von cyclodextrinen zur streigerung du effektivität von ablufwüschern.  
Melliand Textilberichte 11 p.872-873 1999
- 93 Le Thuaut P.  
Thèse de doctorat Université des Sciences et Technologies de Lille 1999
- 94 Martel B. Le Thuaut P. Bertini S. Grini G. Bacquet M. Torri G. Morcellet M. Grafting of CD onto PP non woven fabrics for the manufacture of reactive filters. III Study of the sorption properties.  
J.Appli.Polym.Sci. 85 p.1771-1778 2002
- 95 Kanebo Insect repelling acrylic fibre for carpets blankets contains cyclodextrin and e.g. N,N-diethyltoluamide.  
JP 05311509
- 96 Anderson R.J. Bamberg T.T. Leippe M. New N-carbamcyl-2-carboxy-aryl-heterocyclic and hydrazine carboximidamide hydrazone derivatives are agrochemicals particulary acaricides and herbicides with pre,post emergence activity.

- US 5670456 1999
- 97 Akasaka M.A. Shibata T. Ochion H  
JP 03059178 1991
- 98 Akasaka M.A. Sawai Y. Iwase K. Mariinhi H.  
EP 488294 1992
- 99 Shibauchi I.  
JP 01225644 1989
- 100 Furuya Y. Kiroshita H. Moricshi M. Vermin repellent acrylic fibre prepn. Involves treating swollen fibre with vermin repellent and modified siloxane, ddrying, crimping and heat relaxing.  
JP 0463617 1992
- 101 Enseiko, Finishing fibre and fabric with clathrate for underwear includes firmly attaching cyclodextrin including fat soluble material to fibre giving wash durable effect.  
JP 06322670
- 102 Borchert T. Corona A. Sturdivant W. Sung S. Wojcik D. Dryer-activated fabric conditioning compositions containing ethoxylated proxylated sugar derivatives.  
US 5376287 1994

## CHAPITRE 2 : Greffage, polymérisation et matériaux à base de CD.

### I INTRODUCTION

Le pouvoir complexant des cyclodextrines, leur capacité à solubiliser et à stabiliser les composés inclus, rendent l'utilisation de ces substances naturelles très intéressante dans de nombreux domaines comme par exemple dans les systèmes à libération retardée. Cependant, l'hydrosolubilité des cyclodextrines natives pose problème lorsqu'elles doivent être utilisées en milieu aqueux, comme dans le cas du traitement des eaux usées. Leur récupération, en vue d'une réutilisation est alors très problématique.

Une solution à ce problème est d'incorporer ces cyclodextrines dans des structures macromoléculaires. Celles-ci permettent de contrôler la solubilité des cyclodextrines (hydrosolubilité accrue ou diminuée selon l'utilisation envisagée) sans nécessairement obstruer l'accès de leur cavité. Dans de telles structures polymères, les propriétés des cyclodextrines sont généralement différentes (constante de complexation,...) de celles des CD natives. La chaîne polymère peut fournir des sites supplémentaires d'interactions spécifiques ou réduire la cinétique d'établissement de l'équilibre entre la molécule invitée et le solvant environnant, en jouant le rôle d'une barrière de diffusion.

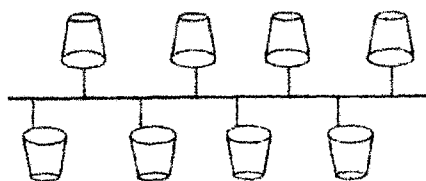
La littérature décrit diverses approches à la synthèse des polymères de cyclodextrines. La plupart d'entre elles donnent d'ailleurs lieu à des brevets. Les cyclodextrines peuvent être polymérisées par réaction des fonctions hydroxyles avec différentes molécules fonctionnelles. Elles peuvent être soit polymérisées directement sur elles mêmes en présence d'un agent de réticulation, soit fixées sur un polymère préexistant. L'enjeu de la synthèse de ces polymères, est de ne pas bloquer l'accès à la cavité de la cyclodextrine, afin de conserver ses propriétés de complexation.

On appelle polymère de cyclodextrine, toute molécule contenant au moins deux unités de cyclodextrine liées de manière covalente. Ces polymères peuvent se présenter

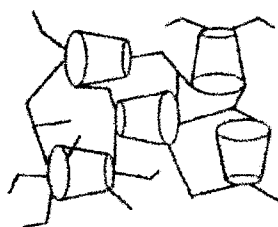
selon les conditions de synthèse, soit sous forme de gels, soit sous forme de polymères hydrosolubles.

Une classification fréquemment rencontrée dans la littérature répartit ces polymères en 5 grandes catégories :

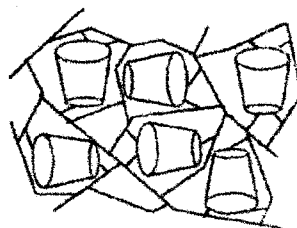
1) Les polymères linéaires.



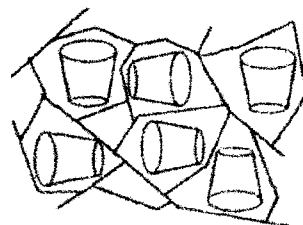
2) Les polymères réticulés.



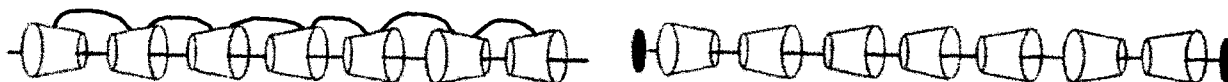
3) Les cyclodextrines immobilisées par des liaisons chimiques sur des supports macromoléculaires.



4) Les cyclodextrines immobilisées physiquement sur des supports macromoléculaires.



5) Les polymères tubulaires et les poly(rotaxanes).



## II LES POLYMERES LINEAIRES

Les polymères linéaires de cyclodextrine peuvent être obtenus de deux manières.

### 2.1 Polymérisation de dérivés de cyclodextrine

Une première voie de préparation, que l'on peut qualifier de voie directe d'obtention puisqu'elle s'effectue en 1 étape unique, consiste à polymériser par voie radicalaire ou par polyaddition, des monomères de cyclodextrine, c'est à dire des cyclodextrines substituées entre autres par une fonction vinylique, acryloïque ou méthacryloïque.

A titre d'exemple, nous pouvons citer les travaux de Furue et Harada<sup>1,2</sup> qui ont synthétisé un poly(acrylate) d' $\alpha$  et de  $\beta$  cyclodextrine par la technique d'acylation de Bender.

Ils utilisent comme monomères de départ des dérivés d'acrylate de m-nitrophényle. La fonctionnalisation s'opère sur les fonctions hydroxyles secondaires de la cyclodextrine.

Le monomère pur est obtenu avec un rendement proche de 20 %, et substitué sur les carbones 2 et 3 pour la  $\beta$  CD mais uniquement le 2 pour l' $\alpha$  CD. Les monomères sont ensuite polymérisés en présence d'azobis(isobutyronitrile) comme amorceur à 60°C pendant deux jours.

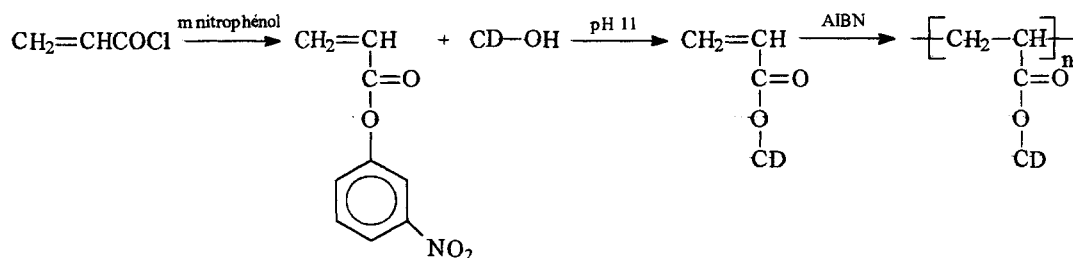


Figure 1 : Synthèse de poly(acrylate) de cyclodextrine selon Furue et Harada.

Seul le poly(acrylate) de  $\beta$  cyclodextrine a montré une activité catalytique intéressante d'hydrolyse de fonctions ester<sup>3</sup>. La vitesse d'hydrolyse du benzoate de p-nitrophényle a, par exemple, été multipliée d'un facteur 3 par rapport à la  $\beta$  cyclodextrine. Les auteurs expliquent ce phénomène par un effet de coopération. En effet deux cavités

voisines du polymère peuvent interagir avec les deux cycles benzéniques d'une même molécule d'ester soit durant l'étape de complexation, soit pendant la catalyse.

Les mêmes auteurs ont également préparé des dérivés *N*-acrylyl-6-aminocaproyle d' $\alpha$  et de  $\beta$  cyclodextrine qu'ils ont homopolymérisés ou polymérisés avec divers comonomères hydrosolubles (acrylamine, acide acrylique, *N*-vinyl pyrrolidone). La réaction de substitution de la cyclodextrine est basée sur l'inclusion du groupement nitrophényle dans la cavité, qui facilite l'attaque nucléophile sur l'hydroxyle secondaire.

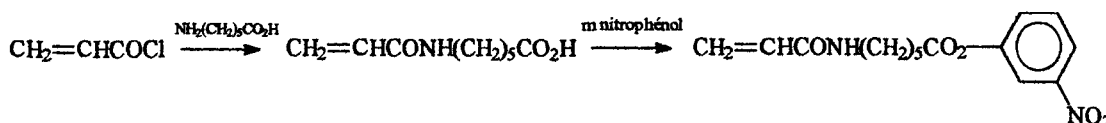


Figure 2 : Synthèse du dérivé *N*-acrylyl-6-aminocaproyle.

Saito<sup>4</sup> a repris, cette idée de dérivés acryloyles mais à acétylé les hydroxyles primaires et estérifié les hydroxyles secondaires de la cyclodextrine avec l'anhydride méthacrylique, pour aboutir à un monomère possédant onze groupes méthacryliques, qui polymérisent par la suite par voie radicalaire en présence d'azobisisobutyronitrile ou d'un système redox.

Le dérivé 2-hydroxy-3-méthacryloyloxypropyl  $\beta$  cyclodextrine ( $\beta$  MAHP) génère des polymères linéaires hydrosolubles quand il copolymérise radicalairement avec l'allylalcool, la *N*-vinyl pyrrolidone ou encore avec l'allylamine<sup>5</sup>. A titre d'exemples, ces matériaux sont adsorbés sur de la silice pour fournir une phase stationnaire HPLC pour la séparation d'énantiomères.

Enfin la polyaddition d'halogénures d'acides insaturés et d'un dérivé monométhylol de la cyclodextrine aboutit au même résultat<sup>6</sup>.



Dérivé	Formule	Application
acryloyles	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CD}$ $\text{CH}_2=\text{CHCONH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{CD}$	Composés d'inclusion et catalyse <sup>3</sup>
MAHP	$\text{RO}-\text{CD}-\text{OR}'$ $\text{R}' = \left( \text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O} \right)_n \text{H}$ $\text{R} = \left( \text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O} \right)_n \text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	Phase chromatographique <sup>5</sup>

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des différents dérivés et leur domaine d'application<sup>7</sup>.

## 2.2 Greffage de la cyclodextrine sur un prépolymère fonctionnel

La deuxième voie d'obtention de ces polymères se décompose en deux étapes. Elle consiste à greffer une cavité de cyclodextrine sur une chaîne de prépolymère fonctionnelle. Il existe plusieurs méthodes décrites dans la littérature pour obtenir des polymères hydrosolubles de cyclodextrine par greffage de la  $\beta$  cyclodextrine ou de ses dérivés sur des poly(alkylamines)<sup>8,9</sup>.

Ainsi en 1987, Sébille et ses collaborateurs<sup>10</sup> ont décrit des conditions opératoires permettant le greffage de la  $\beta$  cyclodextrine sur des poly(alkylamines) en milieu basique via un dérivé tosylé de la  $\beta$  CD. Inspiré de cette méthode, Crini<sup>11</sup> a développé au laboratoire de chimie macromoléculaire une méthode de fixation de la  $\beta$  cyclodextrine sur diverses poly(alkylamines), telles que la poly(allylamine)<sup>12</sup> (PAA), la poly(éthylène imine)<sup>13</sup> (PEI) et la poly(vinylamine)<sup>14</sup> (PVA). La majeure difficulté de l'opération réside dans l'obtention d'un dérivé monofonctionnel de la  $\beta$  CD. L'utilisation d'un dérivé polysubstitué mènerait à une réticulation des polymères fonctionnels lors de l'étape de greffage du dérivé de cyclodextrine sur ces derniers.

A partir de la méthode décrite en 1987 par Séo<sup>8</sup>, Martel<sup>15</sup>, puis Crini ont pu obtenir par réaction de couplage entre la  $\beta$  cyclodextrine et le chlorure de tosylé dans la pyridine, un produit de monotosylation ( $\beta$ CDOTs) avec une pureté supérieure à 90%.

La condensation du dérivé tosylé purifié de la  $\beta$ CD sur une poly(alkylamine) en milieu basique a permis selon les conditions employées (rapport molaire amine/ $\beta$ CDOTs, temps de réaction, température de réaction, nature du solvant), d'obtenir une famille de poly(alkylamines) à teneur variable en cavité de  $\beta$  cyclodextrine (degré de substitution molaire compris entre 0,2 et 6,9%).

Crini a montré que le greffage est plus efficace sur la PAA que sur la PVA ou sur la PEI. Il explique cette différence de réactivité par la présence d'un méthylène supplémentaire entre la fonction amine et le squelette du polymère, rendant ainsi plus accessible la fonction amine de la poly(allylamine) pour l'attaque nucléophile sur la  $\beta$ CDOTs.

Ainsi pour une visée catalytique, le greffage du dérivé monotosylé de la  $\beta$  CD sur des chaînes de poly(vinylamine)<sup>18</sup> a été effectué. Le polymère linéaire, ainsi synthétisé, a été testé comme catalyseur de la réaction de p-nitrophényles<sup>19</sup> et a été caractérisé par la RMN 2D du proton et du carbone<sup>20</sup>.

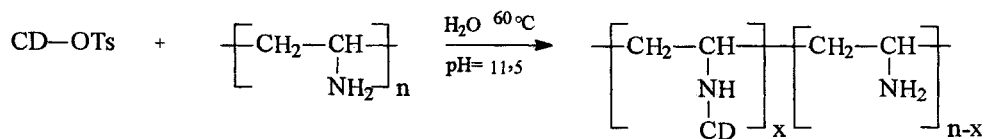


Figure 3 : Greffage du dérivé tosylé sur une chaîne de poly(vinylamine).

Statton a également greffé la  $\gamma$  CD sur une chaîne polyallylamine<sup>15</sup>.

Le dérivé 6-O-(3-chloro-2-hydroxypropyl)  $\beta$ CD est également employé comme réactif de base, soit pour la synthèse directe de polymères réticulés, soit pour le greffage sur une chaîne de poly(N-vinylimidazole). Pöpping<sup>16</sup> l'a obtenu par réaction de l'épichlorhydrine sur la cyclodextrine brute dans des conditions alcalines douces. Deratani<sup>17</sup> l'a donc ultérieurement fait réagir avec le poly(N-vinylimidazole) afin de créer un polyélectrolyte possédant des unités cyclodextrines pendantes. Ce type de matériau est destiné à la conception de structures « intelligentes » pour la délivrance de molécules médicamenteuses ou dans le domaine de l'électronique.

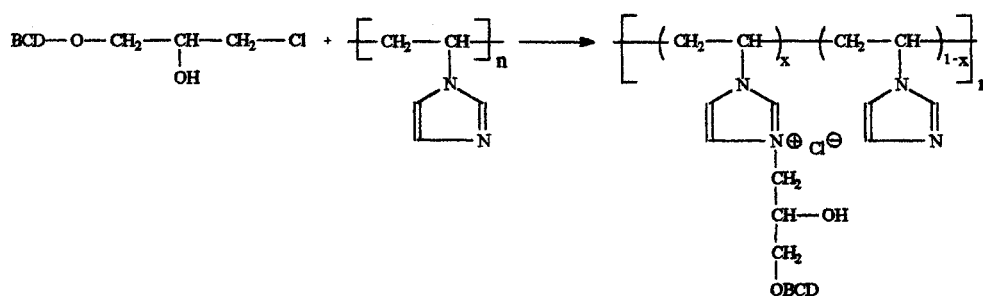


Figure 4 : Synthèse du polyélectrolyte à base de poly(*N*-vinylimidazole) et du dérivé 6-*O*-(3-chloro-2-hydroxypropyl)  $\beta$ CD.

La caractéristique la plus intéressante de ces polymères hydrosolubles linéaires est que les cavités de cyclodextrine sont portées par des chaînes latérales. Cet éloignement par rapport au squelette polymère confère aux cyclodextrines une parfaite mobilité, ce qui améliore fortement le pouvoir complexant de ces structures.

Dérivé	Type de polymère	Application
$\beta$ mono tosylée / Poly(vinylacétate)	Polymère hydrosoluble linéaire	Catalyse d'hydrolyse
$\beta$ mono tosylée / Poly(allylamine)	Polymère hydrosoluble linéaire	Catalyse d'hydrolyse <sup>16,n</sup>
mono 6-desoxi-6-iodo $\beta$ / Poly(allylamine)	Polymère hydrosoluble linéaire	Film membrane
6- <i>O</i> -(3-Cl-2-hydroxypropyl) $\beta$ / Poly(vinylimidazole)	Polymère hydrosoluble linéaire	Polymère intelligent <sup>17</sup>

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des différents systèmes et leur domaine d'application.

### 2.3 Copolymérisation

Le chauffage (70°C) simultané de la  $\beta$  CD, de l'éther allyl-3-chloro-2-hydroxypropyl et d'un sel de sodium dans le DMF fournit un dérivé allylique qui copolymérise, en présence d'AIBN, avec l'acétate de vinyle ou le méthacrylate de méthyle<sup>21</sup>. Même chose pour la polymérisation radicalaire inverse entre divers comonomères et des monomères acryliques de la  $\beta$  CD, synthétisés par réaction de l'anhydride méthacrylique ou le méthacrylate de glycidyle sur la CD ou son dérivé hydroxypropylé<sup>22</sup>. Enfin Janus<sup>23</sup> a abouti, par copolymérisation radicalaire entre l'HEMA

(2-hydroxyéthyl méthacrylate) et la  $\beta$  MAHP, un polymère insoluble, plus riche en HEMA qu'en  $\beta$  MAHP, qui se révèle être un bon adsorbant pour le TBBA (acide 4-tert-butyle benzoïque). En effet on peut classer par ordre décroissant d'efficacité copolymère > homopolymère  $\beta$  MAHP > homopolymère HEMA. Le copolymère offre une plus grande mobilité à la CD d'où une meilleure complexation (140 mg TBBA/g polymère).

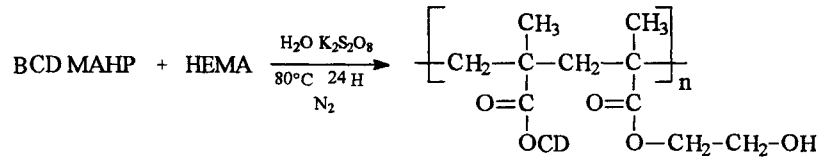


Figure 3 : Copolymérisation entre la  $\beta$  MAHP et l'HEMA.

<i>Dérivé</i>	<i>Type de polymère</i>	<i>Application</i>
allyles	Copolymère insoluble	Film membrane
anhydride	Billes gonflantes dans l'eau	Supports chromatographiques <sup>22</sup>
MAHP/HEMA	Copolymère insoluble	Adsorbants polluants organiques <sup>23</sup>

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des différents copolymères et leur domaine d'application.

### III LES POLYMERES RETICULES

Un des réticulants les plus anciens et les plus largement utilisés est l'épichlorhydrine. Molécule difonctionnelle appartenant à la fois à la famille des oxiranes (ou époxydes) et à celle des halogénures d'alkyles, capable de réagir avec les fonctions hydroxyles de la cyclodextrine pour donner des liaisons éther.

Il existe plusieurs chemins réactionnels possibles entre l'épichlorhydrine et la cyclodextrine, résumés ci dessous.

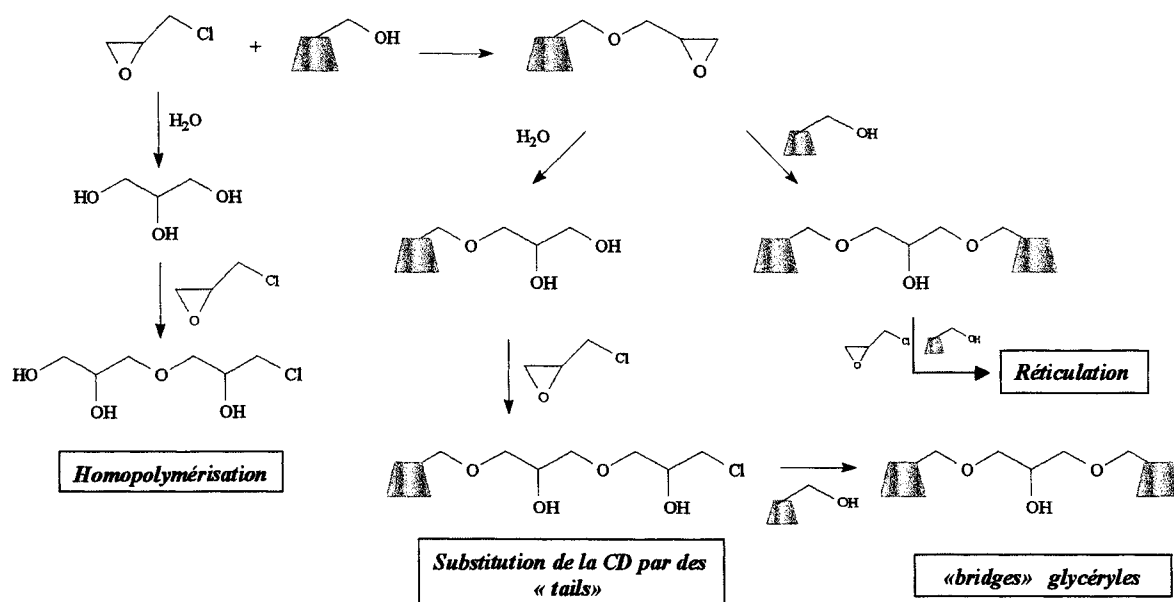


Figure 4 : Représentation des diverses voies de réaction entre l'épichlorhydrine et la cyclodextrine.

La mise en évidence de ce schéma réactionnel a été démontrée dans la littérature<sup>24,25,26</sup>. Les auteurs de la 1<sup>ère</sup> publication, propose un mécanisme découpé en trois étapes :

- 1) substitution de la CD par des molécules d'épichlorhydrine et polycondensation pour donner des polymères de faibles masses molaires
- 2) l'épichlorhydrine s'ajoute préférentiellement aux substituants de la CD pour former les chaînes externes à la CD (les tails) qui ne participent pas à la réticulation
- 3) les polymères de faibles masses de la 1<sup>ère</sup> étape, s'autopolycondensent pour donner des polymères solubles de fortes masses molaires et des gels insolubles et en moindre mesure des polybridges.

Dans la 2<sup>ème</sup>, l'étude par RMN du solide prouve l'existence des différentes espèces mises en jeu, spécialement les tails et que la mobilité de la cyclodextrine ainsi réticulée, donc sa capacité à encapsuler, est comparable à celle de la native.

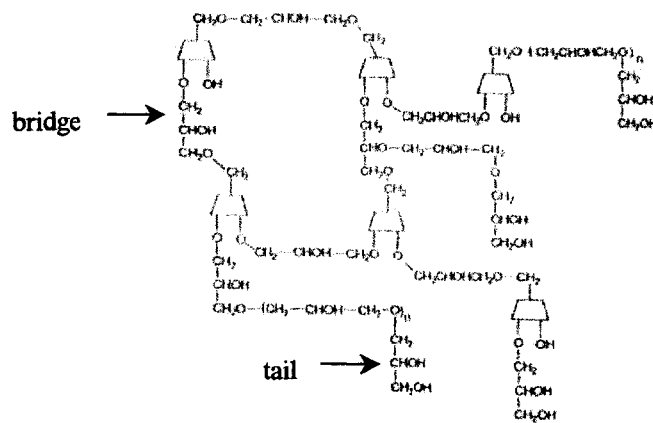


Figure 5 : Exemple de structure de polymère CD-épichlorhydrine.

Solms et Egli<sup>27</sup> ont décrit dès 1965, la synthèse d'un gel de cyclodextrine par réticulation à l'épichlorhydrine. Ce même procédé fit l'objet d'un brevet par la société Nestlé<sup>28</sup>.

Wiedenhof et son équipe<sup>29</sup> ont amélioré et défini les conditions de la réaction entre la cyclodextrine et l'épichlorhydrine en milieu alcalin, pour donner des polymères à grand pouvoir gonflant en milieux aqueux et capable de complexer une variété de molécules. Ils se sont penchés sur la préparation de billes de polymère, par polymérisation en suspension dans un mélange eau-huile.

Afin d'obtenir des polymères de propriétés variables insolubles et solubles, une large gamme d'agents difonctionnels a été testée incluant des aldéhydes, des diacides, des chlorures de diacycle, des dicétones, des diesters, des diisocyanates, des hydrocarbures dihalogénés ou encore des diépoxydes. La littérature n'est pas limitée à l'emploi d'agents réticulants symétriques. Un exemple d'agent asymétrique possédant deux sites de réactivité différente : le N-méthylolacrylamide, dans un premier temps il substitue la cyclodextrine et dans un deuxième temps, ce nouveau composé polymérise, par son groupement acrylamide<sup>30</sup>.

<i>Agent réticulant</i>	<i>Type de polymère</i>	<i>Application</i>
Epichlorhydrine (EP)	Polymère à blocs microparticules	Séparation chromatographique <sup>27</sup>
EP et acides polycarboxyliques	Microparticules	Complexe d'inclusion
EP et sel de sodium d'acide chloracétique ou propane sulfone	Polymères ioniques	Chromatographie par échange ionique
EP ou éther d'éthylène glycol diglycidyle	Polymères hydrosolubles	Libération contrôlée de médicaments
Dihalogénures d'acides dicarboxyliques	Polymères hydrosolubles	Filtre pour cigarettes
Diacides ou diesters	Polymères hydrosolubles	Concentration de parfums
Dihaloalcoyloxydes ou diisocyanates	Polymères hydrosolubles	Absorption de composés organiques
Hexaméthylène diisocyanates	Polymères insolubles	Absorption du cholestérol
N-méthylolarylamide	Polymères insolubles dans l'eau	Colonne chromatographique <sup>30</sup>

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des différents agents de réticulation et le domaine d'application des polymères<sup>7</sup>.

L'utilisation de réticulants à plus longue chaîne carbonée a permis d'améliorer les capacités d'inclusion de ces polymères tridimensionnels. Dans ce cas, l'accès à la cavité est moins obstrué par l'agent de réticulation.

De même, l'addition d'espèces ioniques comme l'acide chloroacétique ou la propane sulfone, au cours de la polymérisation avec l'épichlorhydrine conduit à la production de polymères hydrosolubles ioniques comportant respectivement des groupes carboxyméthyles et sulfopropyles.

Un autre exemple d'introduction de charges, cette fois ci non pas par le biais d'additifs lors de la synthèse, mais par modification ultérieure du polymère<sup>31</sup>. Fenyvesi a carbométhylé un polymère insoluble de  $\beta$  CD / épichlorhydrine et s'est aperçu quand modulant le taux de fonctions carboxyliques, on pouvait contrôler le relargage de principes actifs, tels qu'un désinfectant à partir d'une poudre appliquée sur des plaies ou un médicament à partir d'un chewing-gum.

Le contrôle des conditions opératoires (temps et/ou température de réaction, rapport molaire agent de réticulation/cyclodextrine... ) conduit à l'obtention de polymères relativement peu branchés et donc hydrosolubles.

Des études ultérieures<sup>32</sup>, s'occupant de la variation des paramètres réactionnels pour l'optimisation des propriétés d'absorption, ont mis à jour que l'incorporation d'une concentration en cyclodextrine trop importante (60 à 80 % par rapport au 20 % classique) nuisait à la dépollution du  $\beta$  naphthol et du para-nitrophénol du fait du taux de réticulation élevé. De tels polymères sont synthétisés dans des conditions douces : concentration en soude et température basses, temps de réaction court.

Fenyvesi<sup>33</sup> a constaté que l'adsorption de molécules organiques sur des gels insolubles est régie par deux phénomènes : l'inclusion par la cyclodextrine et l'adsorption physique du matériau. Elle a alors élaboré une gamme de polymères de pouvoir de gonflement différent, en variant la nature de l'agent réticulant ainsi que le taux de réticulation. Elle en a conclu premièrement que seul le taux de réticulation influe sur le taux de gonflement : plus ce dernier est important, plus l'adsorption est performante et deuxièmement l'adsorption physique est un phénomène minoritaire, comparé à l'encapsulation, quand les constantes de complexation mises en jeu sont grandes.

Enfin Renard et son équipe<sup>34</sup> ont étudié les conditions d'obtention d'un polymère de cyclodextrine et d'épichlorhydrine hydrosoluble de haut poids moléculaire. Ils ont ainsi pu mettre en évidence l'effet du temps de réaction, des proportions de  $\beta$  cyclodextrine et d'épichlorhydrine utilisées et de la concentration en soude du milieu réactionnel.

Il préconise l'emploi d'un rapport épichlorhydrine/cyclodextrine inférieur à 10, si on veut des polymères hydrosolubles de masses molaires comprises entre 5000 et 10000 g.mol<sup>-1</sup>, avec un taux d'incorporation en cyclodextrine élevé et un rendement de réaction proche de 80%. Si l'épichlorhydrine est utilisée à raison de plus de 10 équivalents par mole de  $\beta$  cyclodextrine, il est alors nécessaire d'arrêter la réaction avant la gélification, des polymères polydisperses, de masse importante ( $2.10^6$  g.mol<sup>-1</sup>) avec une faible proportion en cyclodextrine sont ainsi préparés.

De plus la concentration en soude du milieu réactionnel induit une régiosélectivité de la condensation de la  $\beta$  cyclodextrine sur l'épichlorhydrine. En effet l'utilisation de conditions alcalines douces favorise la substitution des deux cotés de la cage de la cyclodextrine (C2 C3 C6) et une structure branchée pour le polymère. A l'inverse des



solutions de soude plus concentrées conduisent à une substitution d'un seul des deux cotés et à la formation de longs « tails ».

La littérature regorge d'exemples de réticulation à partir d'autres agents que l'épichlorhydrine, donnant lieu à des brevets : la condensation de la cyclodextrine s'effectue en présence de dialdéhydes, diesters, dichlorures de diacides, diisocyanates... par activation préalable de cette dernière par un sel métallique de sodium dans l'azote liquide<sup>35</sup>. Yoshinaga<sup>36</sup>, par une technique particulière arrive à faire réagir uniquement deux fonctions hydroxyles aboutissant à la formation de polymères de nature variables (polyuréthane, polyurée, polyester, polycarbamates, polyamides, polysulfones) et enfin un procédé thermique à base d'acide phytique (acide polyphosphorique)<sup>37</sup>.

Plus particulièrement, on peut citer deux procédés se rapprochant soit en terme d'écologie ou de synthèse de celui développé dans le présent mémoire.

Girek et ses collaborateurs<sup>38</sup> ont réalisé la synthèse de polymères de cyclodextrine par réticulation de la  $\beta$  cyclodextrine avec l'anhydride maléique en présence d'hydrure de sodium dans le diméthylformamide anhydre. Ils ont montré par chromatographie d'exclusion stérique que le poids moléculaire du polymère augmente avec la température de réaction. En milieu anhydre, l'hydrure de sodium déprotone l'hydroxyle du carbone 2 de la cyclodextrine, qui réagit avec l'anhydride sous cette forme ou par l'intermédiaire d'un époxyde, préalablement formé par réaction de substitution sur le carbone 3.

Lorsque la réaction est menée durant 4 heures à une température de 130°C, le polymère obtenu à partir d'un mélange de  $\beta$  cyclodextrine, d'anhydride maléique et d'hydrure de sodium (rapport molaire 1:7:7) n'est pas soluble dans l'eau et contient essentiellement des fractions de polymère de masse molaire supérieure à 200 000 daltons. Alors que des polymères hydrosolubles, donc de plus faible masse, sont obtenus dans des conditions opératoires identiques, mais à des températures plus basses (100°C ou moins).

Bibby<sup>39</sup> s'est attelé à la réalisation de microsphères insolubles en travaillant avec l'acide polyacrylique et la cyclodextrine et l'huile d'olive, comme milieu de suspension. Néanmoins le polymère n'est généré que sous sa forme complexée avec l'acide oléique

(constituant de l'huile d'olive) et demande une mise en œuvre lourde, des temps de réaction de trois heures et un lavage poussé pour éliminer l'acide oléique complexé.

## IV LES CYCLODEXTRINES IMMOBILISEES CHIMIQUEMENT SUR SUPPORTS MACROMOLECULAIRES

Les polymères de cyclodextrine sont limités par leur faible et pauvre efficacité à la tenue mécanique en vue d'une utilisation intensive, l'immobilisation remédie à ce problème et apporte comme autre avantage majeur, un contrôle facilité de la structure finale du produit.

Il existe un grand nombre de stratégies permettant la fixation de cyclodextrine sur divers supports macromoléculaires (polymères naturels ou synthétiques, surfaces solides...): modification de la cyclodextrine, du support polymère ou des deux ou par le biais d'un agent réticulant. Généralement, on introduit sur le support des groupements acides, aldéhydes ou époxydes, et des fonctions amines sur la cyclodextrine.

### 4.1 Supports synthétiques

Après modification de copolymères styrène-divinylbenzène, par des réactions de sulfonation, de chlorométhylation ou par greffage de poly(méthacrylate) de glycidyle, Zhao et He<sup>40,41</sup> ont immobilisé des CD via une réaction de substitution nucléophile des atomes de chlore ou par ouverture du groupe époxyde. Par leur biocompatibilité, de tels polymères sont voués au domaine biomédical pour l'absorption de toxines (bilirubine).

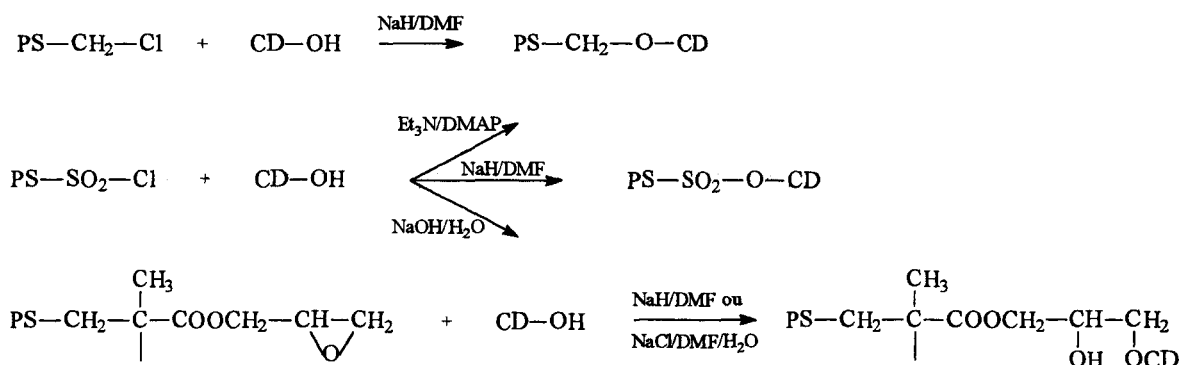


Figure 6 : Synthèse de Zhao et He

Les cyclodextrines sont également immobilisées sur des fibres textiles, notamment à partir de la mono chlorotriazinyl  $\beta$  cyclodextrine, capable de se lier de manière covalente par simple réaction de substitution. Ce type de couplage sera plus développé dans la partie greffage sur fibres textiles ci après.

L'utilisation de cette mono-chlorotriazinyl  $\beta$  cyclodextrine n'est pas limitée aux seuls exemples de l'industrie textile. Bigand<sup>42</sup> a greffé ce dérivé sur des billes de polymère à base de méthacrylate de glycidyle.

Hirosawa et ses collaborateurs<sup>43</sup> ont synthétisé, par action de l'éthylène diamine sur la  $\beta$  CD, un dérivé de cyclodextrine porteur de groupements amino : EDA  $\beta$  CD potentiellement immobilisable sur du poly(éthylèneglycol) ou du poly(N-isopropylacrylamide).

Dernièrement, une méthode d'immobilisation de la  $\beta$  cyclodextrine sur de l'acide poly(acrylique) a été mise au point par Dermody et son équipe<sup>44</sup>. La  $\beta$ CD est fixée via une liaison covalente sur les chaînes de polymère par activation préalable des fonctions acides avec le chloroformiate d'éthyle. Le polymère ainsi fonctionnalisé est greffé chimiquement sur des films de poly-D-Lysine.

Sreenivasan<sup>45</sup> a décrit la modification de la cyclodextrine par un condensat entre le 2-hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA) et le toluène 2,4-diisocyanate (TDI), lié dans une deuxième étape par irradiation gamma sur une résine de polyuréthane.

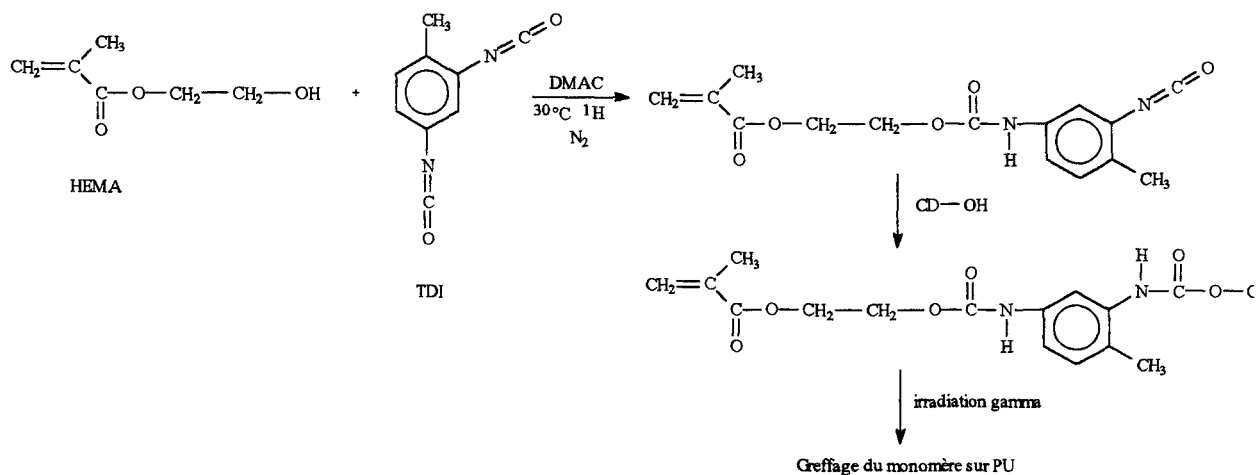


Figure 7 : Synthèse de Sreenivasan.

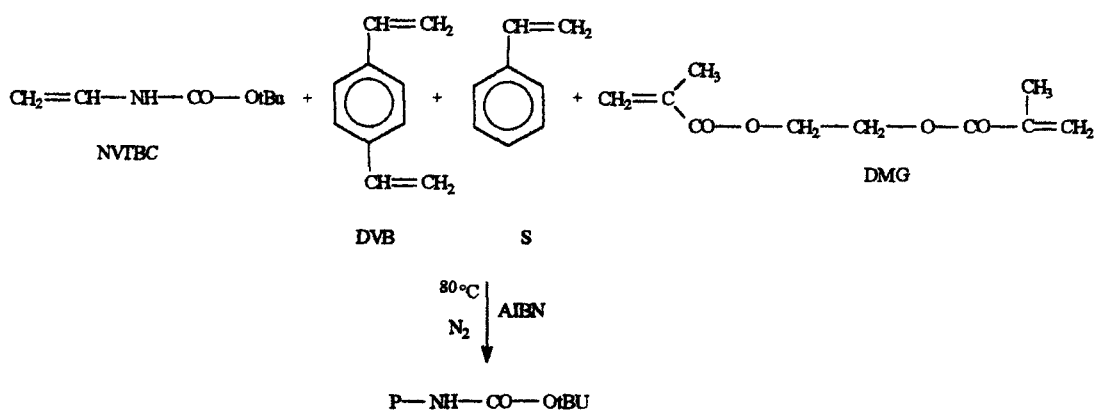
Il est également parti du dérivé méthylé de la  $\beta$  cyclodextrine, sur lequel il a fait réagir l'HEMA et l'HMDI (hexaméthylène diisocyanate)<sup>46</sup>. Le composé ainsi modifié est polymérisé par voie thermique, en présence d'azobisisobutyronitrile, pour donner un polymère insoluble permettant la récupération de stéroïdes de divers milieux.

Des polymères, à base de polyvinylalcool<sup>49</sup>, sont obtenus en réticulant les cyclodextrines avec de l'épichlorhydrine en présence de polyvinylalcool. Ce dernier fournit un « squelette » pour le polymère de CD, améliorant ainsi ses propriétés mécaniques. De tels produits se présentent sous forme de billes et trouvent leur application dans le domaine de la dépollution des eaux pour l'adsorption de composés organophosphorés ou encore pour la réalisation de colonnes chromatographiques viables pour la séparation d'acides aminés ou d'énantiomères d'indole.

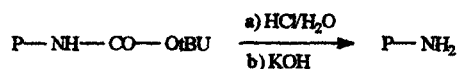
Au laboratoire<sup>50</sup>, on s'est intéressé à la réalisation de gels macroporeux, à base de polyamide et du dérivé monotosylé de la  $\beta$  CD, pour leur habilité d'adsorption de polluants organiques.

La synthèse se déroule en trois étapes :

1) copolymérisation en suspension des deux comonomères NVTBC (N-vinyl-tertobutylcarbamate) et le styrène (S) en présence d'agents réticulants le DVB (divinylbenzène) et le DMG (diméthacrylate d'éthylène glycol) selon la suite de réactions suivante :



### 2) Solvolyse du groupement protecteur de l'amine



### 3) Greffage du dérivé tosylé de la cyclodextrine



## 4.2 Supports naturels

Le support de base peut-être de la chitine désacétylée. Furusaki et ses collaborateurs<sup>47</sup> ont réalisé le couplage d'une  $\beta$  cyclodextrine modifiée : la carboxyméthyl  $\beta$  cyclodextrine sur les chaînes courtes de chitosane. L'étape de greffage s'effectue dans l'eau, par ajout progressif d'une solution aqueuse de 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide à un mélange de chitosane et de cyclodextrine carboxyméthylée. Quant à Tojima<sup>48</sup>, il a dans un premier temps modifié par des groupements aldéhydes l' $\alpha$  CD brute : 2-O-(formylmethyl)- $\alpha$  CD, cette dernière, dans un deuxième temps réagit avec les groupes amino de chitosane par amination réductrice.

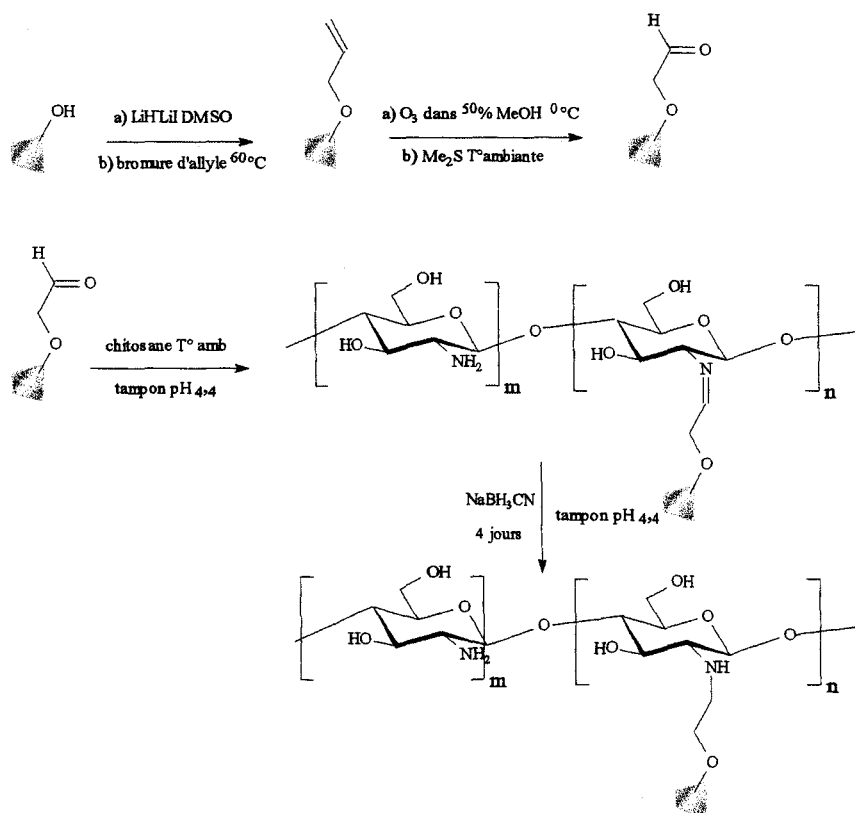


Figure 8 : Greffage du dérivé de cyclodextrine sur les chaînes de chitosane.

Enfin Martel<sup>2</sup>a synthétisé un support, destiné à l'adsorption de colorants textiles dans les effluents aqueux, en couplant le chitosane et le dérivé  $\beta$  W<sub>7</sub>MCT.

Le support d'immobilisation peut-être également d'origine minérale tel que la silice, on a alors recours à des agents de pontage, de type alkoxy-silanes fonctionnalisés pour créer le lien silice / CD. Ces molécules sont composées d'une partie di ou trialkoxysilyle ou chlorosilyle, capable de réagir avec les fonctions silanols de la silice et d'une autre partie (groupes époxy, amine, nitrile, sulfonate, méthacrylate) servant de site de condensation pour les cyclodextrines. Deux approches réactionnelles sont envisageables : la première prévoit l'action des alkoxy-silanes d'abord sur la silice, celle-ci, ainsi modifiée offre des sites fonctionnels pour le greffage de la cyclodextrine ; la deuxième consiste à substituer le dérivé de cyclodextrine par les alkoxy-silanes, le nouveau composé obtenu se condense avec la silice. Cette dernière est moins étudiée à cause de la difficulté à synthétiser et à isoler le dérivé de cyclodextrine modifié. Quant à la première, les premiers résultats sont la propriété de Fujimura<sup>21</sup>, qui s'est servi comme bras espaceur de

diaminoalkoxyméthoxysilanes. Ces supports montrent un intérêt considérable pour la préparation de phases chromatographiques.

Phan<sup>22</sup> a appliqué ce procédé pour l'élaboration de supports pour la dépollution organique des eaux. Trois dérivés de cyclodextrine ont été testés :  $\beta$  MAHP,  $\beta$  MCT et  $\beta$  OTs, ainsi que deux agents de pontage. En effet ces dérivés ne possèdent pas le même type de réactivité :  $\beta$  MAHP avec son groupement acrylique a besoin d'un alkoxy silane sensible à la polymérisation radicalaire alors que  $\beta$  MCT et  $\beta$  OTs ont un mécanisme tourné vers la substitution nucléophile. La caractérisation par des méthodes variées (IR, Raman, MEB, ATG, BET...) a mis en évidence le greffage de la cyclodextrine sur la silice. Les essais préliminaires, réalisés par la méthode batch ou en colonne, avec des colorants textiles et divers pesticides semblent prometteurs.

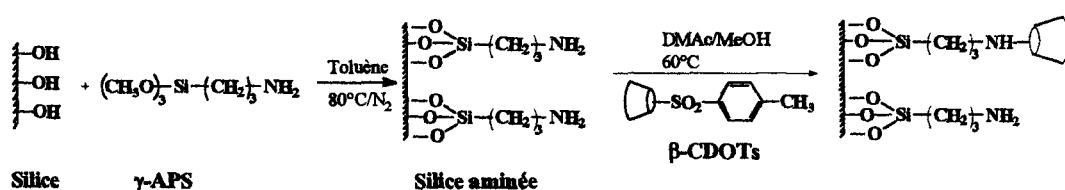


Figure 9 : Synthèse des supports à base du dérivé  $\beta$  CDOTs

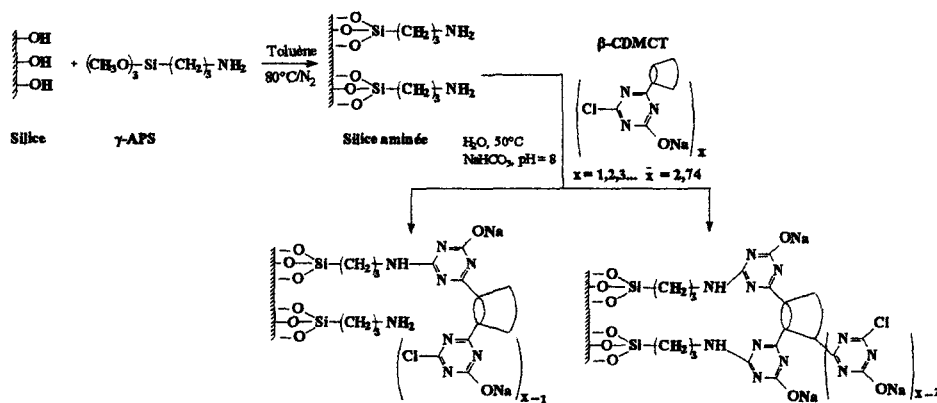


Figure 10 : Synthèse des supports à base du dérivé  $\beta$  CDMCT

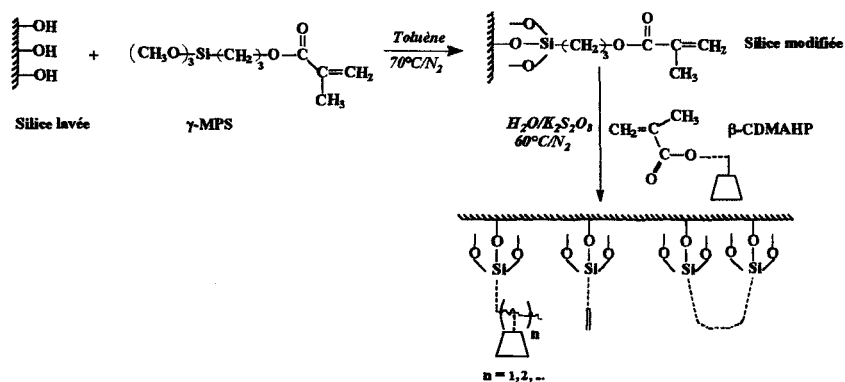


Figure 11 : Synthèse des supports à base du dérivé  $\beta$  CDMAHP

Support	Agent de couplage	Dérivé de CD	Application
Poly(vinylalcool)	Epichlorhydine	$\beta$ $\gamma$	Adsorption de polluants colonne chromatographique
Poly(vinylalcool)	Hexaméthylène diisocyanate	$\alpha$	Membranes
Hydroxyéthylméthacrylate	Hexaméthylène diisocyanate	$\beta$	Absorbant de stéroïdes
Chitosane désacétylé	Hexaméthylène diisocyanate	CD avec grpts aldéhydes	Complexe d'inclusion <sup>48</sup>
Biogel	Succinylhydrazide	Mono amino $\beta$	colonne chromatographique

Tableau 5 : Résumé des différents supports et domaines applications<sup>7</sup>.

## V LES CYCLODEXTRINES IMMOBILISEES PHYSIQUEMENT SUR SUPPORTS MACROMOLECULAIRES

Ces composés ne sont pas des polymères de cyclodextrine au sens où nous les avons définis car la cyclodextrine n'est pas liée de façon covalente au substrat mais simplement immobilisés physiquement sur le support macromoléculaire. L'obtention de ces produits peut se faire par au moins 3 méthodes.

### 5.1 Par évaporation

Elle consiste à mélanger le support polymère en solution avec la cyclodextrine brute ou un complexe CD/parfum ou insecticide ou stabilisant UV..., puis à évaporer le solvant.



La cyclodextrine peut se trouver bloquée stériquement dans la matrice ou par des interactions électrostatiques entre la surface et ses groupements ioniques, quand elle est modifiée.

### 5.2 Par incorporation à l'état fondu

Il est possible d'incorporer la cyclodextrine à un polymère en mélangeant intimement à l'aide d'un mixeur, la cyclodextrine au polymère à l'état fondu. Cette pratique est couramment rencontrée dans la fonctionnalisation de fibres synthétiques.

### 5.3 Par enrobage

Elle réside à adsorber physiquement un polymère hydrosoluble de CD (généralement ceux rencontrés dans la partie polymères linéaires solubles) ou porteurs de CD, sur une surface solide, par la technique dite de l'enrobage. Elle se traduit par la création de liaisons faibles (électrostatiques, ioniques, hydrophobes, liaisons hydrogène) entre les fonctions chimiques du polymère et les groupements de surface du support.

Les premiers travaux datent de 1987 et relatent l'adsorption de polyamines sur des billes de silice<sup>53</sup>. Thuaud<sup>54,55</sup> s'est tourné vers le polymère linéaire hydrosoluble, composé de poly(vinylimidazole) et de  $\beta$  CD monotosylée (vu précédemment), qu'il a physisorbé sur la silice.

L'adsorption du polymère à la surface peut-être facilitée par l'introduction de groupements ioniques sur le polymère. C'est le cas du copolymère soluble épichlorhydrine/ $\beta$  CD/triméthylammonium, modifié par action sur le copolymère épichlorhydrine/ $\beta$  CD soit par le chlorure 2,2-époxytriméthylammonium<sup>56</sup>, soit par le chlorure de triméthylammoniumglycidyle<sup>57</sup>.

Ce type de matériaux est généralement employé pour la préparation de phases stationnaires pour la chromatographie liquide ou en phase gaz. Un exemple d'application

en HPLC et en électrophorèse capillaire pour la séparation d'énantiomères de la flavanone, utilisant soit la silice enrobée par l'homopolymère du dérivé  $\beta$  MAHP, soit la silice enrobée par le copolymère HP  $\beta$  CD / HMDI (hexaméthyl-1,6-diisocyanate)<sup>5</sup> est décrit ci dessous :

1) les chaînes du polymère en croissance de la  $\beta$  MAHP viennent s'adsorber à la surface de la silice.

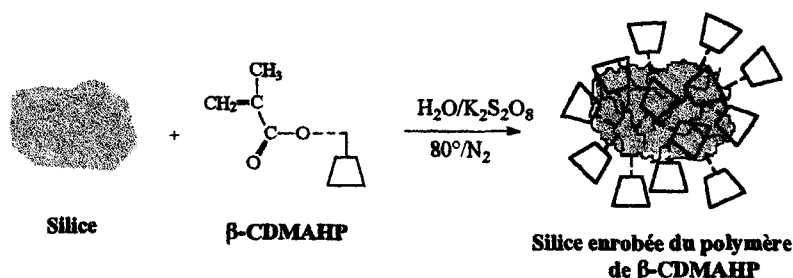


Figure 12 : Polymérisation in situ et adsorption sur la silice du dérivé MAHP.

2) En milieu anhydride (DMSO), les fonctions hydroxyles de la HP  $\beta$  CD réagissent avec les molécules d'HMDI pour réaliser des liaisons de type uréthane. La polyfonctionnalité de l'HP conduit à la formation d'un polycondensat branché. Parallèlement à la croissance des chaînes, ce dernier s'adsorbe sur le gel de silice poreuse par établissement de liaisons hydrogène entre les groupements silanols de la silice et les fonctions hydroxyles et/ou carbonyles du copolymère.

La chromatographie n'est pas la seule consommatrice de ces matériaux, puisqu'une étude, consacrée à la dépollution des eaux, les a également employée<sup>2</sup>

Deux approches d'enrobage ont été mises au banc d'essai :

1) il s'agit du même support, à base de  $\beta$  MAHP, vu dans l'exemple précédent.

2) l'immobilisation du dérivé de cyclodextrine se déroule en faisant appel à un polymère auxiliaire la PEI (polyéthylène imine), qui va servir de connexion entre la silice et la cyclodextrine : on aura d'abord adsorption de la PEI à la surface du gel de silice, qui va ouvrir les possibilités de sites d'ancrage au dérivé de la cyclodextrine, puis adsorption du dérivé sur le système silice/PEI.

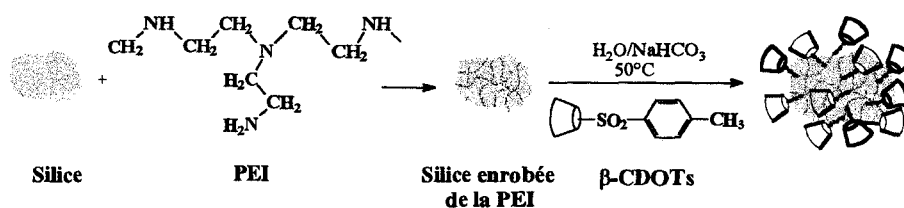


Figure 13 : Mécanisme d'adsorption du dérivé tosylé en présence de PEI.

## VI APPLICATIONS DES CD GREFFÉES OU POLYMÉRISÉES

Outre les quelques applications que nous avons mentionnées précédemment, les polymères de cyclodextrine (le plus souvent du type réticulés) trouvent des débouchés dans les divers domaines couverts par les cyclodextrines natives<sup>30</sup>.

Pour les solubles, on peut citer la catalyse en phase homogène ou biphasique<sup>58</sup>, le contrôle de la viscosité de la formulation de peintures par association avec des polymères amphiphiles, l'imitation d'action des tensioactifs pour empêcher l'agrégation de molécules organiques dans l'eau<sup>59</sup>, l'amélioration des propriétés des émulsions photographiques faites à partir d'halogénures d'argent<sup>60</sup>, la libération contrôlée dans le domaine cosmétique. Mais plus particulièrement dans deux domaines :

- ◆ pharmaceutique par le fait de leur grande solubilité et de l'absence d'effets hémolytiques par rapport aux cyclodextrines natives ou modifiées et qu'ils ne peuvent traverser les membranes physiologiques, ils accroissent ainsi la solubilité et la biodisponibilité des principes actifs mais également réduisent le risque de toxicité et produisent un effet retard dans leur libération dans l'organisme<sup>61,62</sup>.

- ◆ chromatographique soit mélangé à l'éluant ou fixé à la phase stationnaire<sup>63</sup>.

Quant aux insolubles, la plupart du temps, ils sont employés en tant que phase chromatographique sur plaque, en colonne pour la liquide ou en phase gaz, pour la séparation d'énantiomères de médicaments ou de pesticides<sup>64,65,66,67</sup>.

On les trouve également dans le domaine de la dépollution, comme adsorbants de polluants organiques dans les milieux aqueux<sup>68</sup> ou dans le domaine alimentaire comme méthode de purification, pour complexer par exemple le cholestérol ou les composés responsables de l'amertume dans les jus de fruits<sup>69</sup>.

Les applications des CD dans le domaine textile sont présentées dans le chapitre suivant.

## VII CONCLUSION

Selon la nature du matériau désirée, plusieurs chemins réactionnels sont envisageables, chacun présentant des avantages comme des inconvénients : l'épichlorhydrine et les diépoxydes ont des propriétés corrosives et toxiques et sont chers, les isocyanates et dihalogénures de diacides nécessitent l'emploi de solvants organiques, quant aux dérivés de cyclodextrine<sup>70</sup> leur synthèse est laborieuse et coûteuse. L'idéal serait donc de faire réagir *in situ* les hydroxyles des CD natives avec un agent réticulant non toxique et soluble dans l'eau, c'est cette idée que nous allons développer dans la partie expérimentale.

- 1 Furue M., Harada A., Nosakura S.I. Preparation of cyclodextrin-containing polymers and their catalysis in ester-hydrolysis.  
J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed., 13, p.357, 1975
- 2 Harada A., Furue M., Nosakura S.I., Cyclodextrins-containing polymers. 1. Preparation of polymers.  
Macromol., 9 (5), p.701-704, 1976
- 3 Harada A., Furue M., Nosakura S.I., Cyclodextrins-containing polymers. 2. Cooperative effects in catalysis and binding.  
Macromol., 9 (5), p.705-710, 1976
- 4 Saito R. Okuno Y. Kobayashi H., Synthesis of polymer by template polymerization. I  
Template polymerization of poly(methacrylic acid) with  $\beta$  cyclodextrin.  
J.Polym.Sci., Part A : Polym. Chem. 39(20) p.3539-3546 2001
- 5 Carbonnier B.  
Thèse de doctorat Université des Sciences et Technologies de Lille 2001
- 6 Comprehensive supramolecular chemistry tome 3 Cyclodextrins Cyclodextrins derivatives.  
p.140 Elsevier Science Ltd 1996
- 7 Mocanu G. Vizitiu D. Carpoy A. Cyclodextrin polymers.  
Journal of bioactive and compatible polymers 16 p.315-343 2001
- 8 Seo T. Kajihara T. Lijima T., The synthesis of poly(allylamine) containing covalently bound cyclodextrin and its catalytic effect in the hydrolysis of phenyl esters.  
Makromol. Chem. 188(9) p.2071-2082 1987
- 9 Suh J. Lee S.H. Zoh K.D A novel host containing both binding site nucleophile prepared by attachment of beta-cyclodextrin to poly(ethylenimine).  
J. Am. Chem.Soc. 114(20) p.7916-7917 1992
- 10 Sébille B. Thuaud N. Piquion J. Behar N. Determination of association constants of beta-CD and beta-CD bearing polymers with drugs by CLHP.  
J. Chromatogr 409 p.61-69 1987
- 11 Crini G.  
Thèse de doctorat 1995 Université des Sciences et Technologies de Lille N° d'ordre 1506
- 12 G. Crini G. Torri Y. Lekchiri B. Martel L. Janus M. Morcellet High performance liquid chromatography of structural isomers using a cyclodextrin-poly(allylamine) coated silica columns.  
Chromatogr. 41 p.424-430 1995
- 13 G. Crini Y. Lekchiri M. Morcellet Separation of structural isomer using cyclodextrin-polymers coated on silica beads.  
Chromatogr. 40 p.296-302 1995
- 14 G. Crini M. Morcellet High performance liquid chromatography of structural isomers using a cyclodextrin-poly(vinylamine) coated silica. 2. Retention behaviour and separation.

- 
- columns.  
J.Chromatogr.Sci. 34 p.485 1996
- 15 Statton G.L. Jumest M.R Ruebner A., Synthesis of a linear polymer with pendent  $\gamma$  cyclodextrins.  
Macromolecular chemistry and physics 201(11) 1185-1188 2000
- 16 B. Pöpping A. Deratani, Synthesis of cyclodextrins with pendant chlorinated groups.  
Reaction of  $\beta$ -cyclodextrin with epichlorhydrin in acidic medium.  
Makomol.Chem.Rapid.Comm. 13 p.237-241 1992
- 17 A. Deratani B. Pöpping G. Muller, Linear cyclodextrin-containing polyelectrolytes. I.  
Synthesis of poly(1-vinylimidazole)-supported  $\beta$ -cyclodextrin. Effect of pH and ionic strength on the solution behaviour.  
Macromol.Chem.Phys 196 p.343-352 1995
- 18 B. Martel Y. Leckchiri A. Polet M. Morcellet, Cyclodextrin-poly(vinylamine) systems I  
Synthesis, characterization and conformational properties.  
Eur.Polym.J. 31(11) p.1083-1088 1996
- 19 B. Martel M. Morcellet, Cyclodextrin-poly(vinylamine) systems II Catalytic hydrolysis of p-nitrophenyl acetate.  
Eur.Polym.J. 31(11) p.1089-1093 1996
- 20 G. Crini G. Torri M. Geernini B. Martel Y. Lekchiri M. Morcellet, Linear cyclodextrin-poly(vinylamine): synthesis and NMR characterization.  
Eur.Polym.J. 33(7) p.1143-1151 1997
- 21 Yoshinaga M.  
JP 03221505 A2 1991
- 22 Winner T. Krenzer F. Staudinger G. Nuntein P.  
Minutes Int.Symp.Cyclodextrins 6th Ed. de Santé 1992
- 23 L. Janus G. Crini V. El-Rezzi M. Morcellet A. Cambiaghi G. Torri A. Naggi C. Vecchi News sorbents containing beta cyclodextrin. Synthesis, characterization and sportion properties.  
Reactive and fonctionnal polymers 42 173-180 1999
- 24 E. Renard G. Barnathan A. Deratani B. Sébille, Characterization and structure of cyclodextrin-epichlorhydrin polymers. Effects of synthesis parameters.  
Proceedings of the Eight Int.Symp. on Cyclodextrins p.115-120 Kluwer Academic Publishers 1996
- 25 G. Crini C. Cosentino S. Bertini A. Naggi G. Torri C. Vecchi L. Janus M. Morcellet, Solid state NMR spectroscopy study of molecular motion in cyclomaltoheptose ( $\beta$  cyclodextrin) crosslinked with epichlorhydrin.  
Carbohydrate Research 308 p.37-45 1998
- 26 E. Renard A. Deratani G. Volet B. Sébille, Preparation and characterization of water soluble high molecular weight  $\beta$  cyclodextrin-epichlorhydrin polymers.
-

---

Eur.Polym.J. 33(1) p.49-57 1997

- 27 Solms V.J. Egli R.H. Cyclodextrin resins with inclusion properties.  
Helv.Chim.Acta 48 p.1225 1965
- 28 NETH 6505361
- 29 Wiendenhof N. Lammers J.N.J.J van Panthaleon van Eck C.L., Properties of cyclodextrins,  
cyclodextrin epichlorhydrin resins, preparation, analysis.  
Die Stärke 21 p.119-123 1969
- 30 D. Duchêne  
News Trends in Cyclodextrins and derivatives Editions de Santé p.163 Paris 1991
- 31 E. Fenyvesi A. Ujbazy J. Szejtli S. Pütter T.G. Gam, Controlled release of drugs from  
cyclodextrin polymers substituted with ionic groups.  
Proceedings of the Eight Int.Symp. on Cyclodextrins p.443-447 Kluwer Academic Publishers  
1996
- 32 S.Bertini G. Crini A.M. Naggi B. Suardi G. Torri C. Vecchi L. Janus B. Martel M.  
Morcellet, Insoluble polymers with high amounts of  $\beta$  cyclodextrin : characterization and  
adsorption capacity.  
Proceedings of the Ninth Int.Symp. on cyclodextrins p.175-178 Kluwer Academic Publishers  
1998
- 33 E. Fenyvesi C. Decsei A. Ujbazy B. Zsadan J. Szejtli, Complexes of insoluble  
cyclodextrin polymers.  
Proceedings of the fourth International Symposium on cyclodextrins p.227-235 Kluwer  
Academic Publishers 1988
- 34 E. Renard G. Barnathan A. Deratani B. Sébille, Polycondensation of cyclodextrin with  
epichlorhydrin. Influence of reaction conditions on the polymer structure.  
Macromol.Symp. 122 p.229-234 1997
- 35 Brevet US 3472835
- 36 Brevet EP 502194
- 37 Brevet US 573403
- 38 T. Girek D-H. Shin S-T. Lim, Polymerization of  $\beta$  cyclodextrin with maleic anhydride and  
structural characterization of the polymers.  
Carbohydr.Polym. 42 p.59-63 2000
- 39 D.C. Bibby N.M. Davies G. Tucker Preparation and characterization of beta-cyclodextrin  
and poly(acrylic acid) microspheres.  
J.Microencap. 15 p.629-637 1998
- 40 X-B. Zhao B-L. He, Sorption of unconjugated bilirubin by means of novel immobilized  $\beta$   
cyclodextrins polymers.  
React.Polym. 24(1) p.1-8 1994

- 41 X-B. Zhao B-L. He, Synthesis and characterization of polymer-immobilized  $\beta$ -cyclodextrin with an inclusion recognition functionality.  
React.Polym. 24(1) p.9-16 1994
- 42 M. Bigand  
Habilitation à diriger des recherches, spécialité Sciences Physiques Université des Sciences et Technologies de Lille 1999
- 43 T. Hiroswawa Y. Maeda H. Kitano, Inclusion complexation by cyclodextrin-polymer conjugates in organic solvents.  
Macromolecules 31 p.4480-4485 1998
- 44 D.L Dermody R.F. Peez D.E. Bergbreiter R.M. Crooks Chemically grafted polymeric filters for chemical sensors : hyperbranched poly(acrylic acid) films incorporating beta-cyclodextrin receptors and amine-functionalized filter layers.  
Langmuir 15(3) p.885-890 1999
- 45 K. Screenivasan, Grafting of  $\beta$  cyclodextrin modified 2-hydroxyethylmethacrylate onto polyurethane.  
J.Appl.Polym.Sci. 60 p.2245-2249 1996
- 46 K. Sreenivasan, Solvent effect on the interaction of steroids with a novel methyl  $\beta$  cyclodextrin polymer.  
J.Appl.Polym.Sci. 68 p.1857-1861 1998
- 47 E. Furusaki Y. Ueno N. Sakairi N. Nishi S. Tokura Facile preparation and inclusion ability of a chitosan derivative bearing carboxymethyl-beta-cyclodextrin.  
Carbohydrate Polymers 29(1) p.29-34 1996
- 48 T. Tojima Katsura H Ham S.M. Tarida F. Nishi N. Tokura S. Sakari N. Preparation of an  $\alpha$ -cyclodextrin-linked chitosan derivative via reductive amination strategy.  
J.Polym.Sci. Part A : Polym.Chem 36(11) 1965-1968 1998
- 49 Szejtli E. Fenyvesi S. Zoltan B. Zsadan F. Tudos, Cyclodextrin-poly(vinylalcohol) polymers in the form of beads, sheet, fibers or blocks  
US Patent 4274985 1978
- 50 G . Crini L. Janus M. Morcellet G. Torri A. Naggi S. Bertini C. Vecchi, Macroporus polyamides containing cyclodextrin. Synthesis, characterization and sportion properties.  
J.Appl.Polym.Sci. 69(7) 1419-1427 1998
- 51 K. Fujimura T. Ueda T. Ando Retention behaviour of some aromatic compounds on chemically bonded cyclodextrin stationary phase in LC.  
Anal.Chem. 55(3) p.446-450 1983
- 52 T.N.T. Phan  
Thèse de doctorat 2000 Université des Sciences et Technologies de Lille N° d'ordre 2726
- 53 Sébille B. Thuaud N. Piquion J. Behar N. Determination of association constants of beta-CD and beta-CD bearing polymers with drugs by CLHP.



J.Chromatogr 409 p.61-69 1987

- 54 N. Thuaud B. Sébille A. Deratani B. Pöpping C. Pellet Enantiomer separations with chromatographic supports based on beta-cyclodextrin polymers immobilized on porous silica : role of the polymer structure in separating ability. Chromatographia 36 p.373-380 1993
- 55 N. Thuaud Lelièvre G. Deratani A. Sébille B., Chiral stationary phases by grafting  $\beta$  cyclodextrin derivatives on polyvinylimidazole coated silica. Eur.Polym.J. 33(7) p.1015-1020 1997
- 56 B. Sébille M. Guillaume C. Vidal-Madjar N. Thuaud Retention and enantioselectivity properties of beta-cyclodextrin polymers and derivatives on porous silica for reverse-phase liquid chromatographic separation of enantiomers. Chromatographia 45 p.383 1997
- 57 Guillaume M. Sébille B., Study of a polymer immobilized on silica gel as stationary phase for chiral liquid chromatography. Eur.Polym.J. 32(1) p.19-26 1996
- 58 M. Komiyama H. Hirai Immobilized beta-cyclodextrin catalyst for selective synthesis of 4-hydroxybenzaldehyde. Polym.J. 18 p.375-377 1986
- 59 N. Kobayashi H. Shirai N. Hojo Iron phthalocyanines : avidation and spin sttes of iron in icon phtalocyanines with carboxyl groups. J.Polym.Let 27 p.191-195 1989
- 60 J. Szejtli  
Cyclodextrin technology Kluwer Academic Publishers Dordrecht 1980
- 61 J. Szeman H. Veda J. Szejtli E. Fenyvesi Y Mochida T Nagai, Complexation of severale drugs with water-soluble cyclodextrin polymer. Chem.Pharm.Bull 35(1) p.282-288 1987
- 62 D.C. Bibby N.M Davies I.G. Tucker, Mechanisms by which cyclodextrins modify drugs release from polymeric drug delivery systems. International Journal of Pharmaceutics 197 p.1-11 2000
- 63 E. Forgacs T. Cserhati, Interaction of some steroid drugs with  $\beta$  cyclodextrin polymers. J.chromatography A 845 p.447-453 1999
- 64 T. Cserhati J. Szejtli E. Forgacs, Water-insoluble beta-cyclodextrin polymer as thin-layer chromatography sorbent. Chimica Oggi/Chemistry today p.21-24 1995
- 65 T. Cserhati E. Forgacs, Retention of 4 cyanophenylherbicides on water-insoluble  $\beta$  cyclodextrin support. J.chromatography A 685 p.295-302 1994
- 66 K.P. Lee S6H. Coi E.N. Ryer J.J. Ryoo, Preparation and characterization of cyclodextrin

- polymer and its high performance liquid-chromatography stationary phase.  
Anal.Sci. 18(1) p.31-34 2002
- 67 Y. Mizobuchi M. Tanaka T. Shora, Preparation and sorption behaviour of cyclodextrin polyurethane resins.  
J.Chromatography 194 p.153-161 1980
- 68 Y. Shao B. Martel M. Morcellet M. Weltrowski G. Crini, Sorption of textile dyes on  $\beta$  cyclodextrin-epichlorhydrin gels.  
Proceedings of the eight Int.Symp. on Cyclodextrins p.571-574 Kluwer Academic Publishers 1996
- 69 P.E. Shaw C.W. Wilson, Reduction of bitterness in grape fruit with  $\beta$  cyclodextrin polymer in a continuous-flow process.  
J.Food.Sci. 50 p.1205-1207 1985
- 70 Khan A.R. Forgo P. Stine K.J. D'Souza U.T., Methods for selective modifications of cyclodextrins.  
Chem.Rev. 98 p.1977-1996 1998
- 71 Martel B.  
Thèse de doctorat. Université des Sciences et Technologies de Lille. 1993
- 72 Martel B. Devassine M. Crini G. Weltrowki M. Bourdonneau M. Morcellet M. Preparation and sorption properties of  $\beta$  CD linked chitosan derivative.  
J.Appl.Polym.Sci. 39 p.169-176 2001

## CHAPITRE 3 : Les différents modes d'applications des CD sur les textiles.

### I INTRODUCTION

L'acquisition de propriétés spécifiques par des matériaux textiles peut-être réalisée par exemple, par modification de leur surface par la fixation permanente de composés capables de complexer des molécules organiques. Parmi ces substances on peut trouver les aza éthers couronnes, les calixirènes, les cyclotrimeratrylènes et les cyclodextrines<sup>1</sup> Toute la difficulté réside à maintenir un lien entre ces dernières et les fibres.

La littérature décrit toute une gamme de techniques déployée pour la fixation des cyclodextrines, qui passe par :

- ◆ l'incorporation des CD dans le procédé de filage<sup>2</sup>
- ◆ la fixation à base de résines d'aminosilicane et/ou de polyuréthane<sup>3</sup>
- ◆ la fixation à l'aide d'une réticulation par un polymère<sup>4</sup>
- ◆ la fixation par des siloxanes réactifs<sup>5</sup> ou d'aminosiloxanes<sup>6</sup>
- ◆ la fixation par des composés hétérocycliques chlorés<sup>7,8</sup>
- ◆ la fixation par des composés difonctionnels tels que les dérivés diméthylolurée ou des acides chlorés du type  $\text{ClCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ <sup>9</sup>
- ◆ la fixation par l'épichlorhydrine<sup>10</sup>.

Toutefois on peut ressortir deux grandes familles de procédés, l'un aboutissant au maintien physique de la CD, l'autre à la réalisation de liens chimiques fibre/CD.

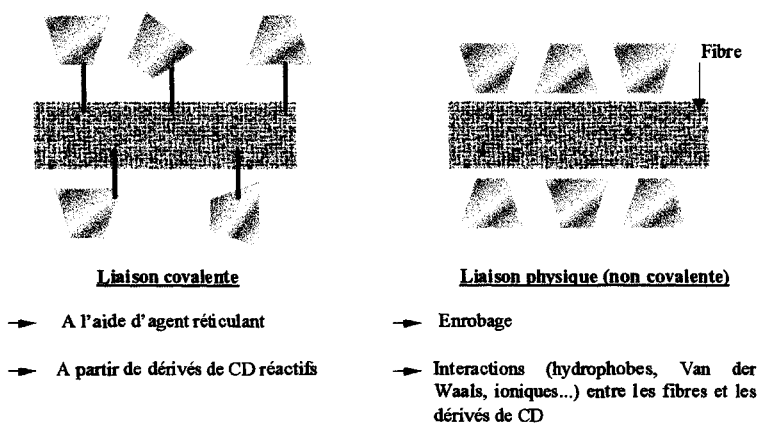


Figure 1 : Schématisation des deux modes de greffage de la CD.

Dans le tableau ci dessous sont regroupées les différentes possibilités d'interactions qu'offrent les fibres pour l'ancrage des colorants, potentiellement transférable aux macromolécules.

	cellulose	laine	polyamide	polyester	polyacrylonitrile
Agent de réticulation	+	-	-	-	-
Intéraction ionique	-	+	+	-	+
Liaisons covalentes	+	+	+	-	-
Van Der Waals	-	-	+	+	+

Tableau 1 : Interactions procurées par les fibres pour la fixation de CD (+ possible – impossible ou très faible).

## II PROCÉDES PHYSIQUES

Dans le domaine des textiles, on modifie souvent la surface pour leur apporter des propriétés particulières, par un procédé de coating consistant à déposer une couche formée de polymères et de principe actif, qui va adhérer et perdurer sur les tissus. Une partie des brevets cités précédemment, divulgue la fixation de la cyclodextrine par cette méthode.

Toutefois la plupart des travaux se base sur la technique de teinture des fibres naturelles et synthétiques. Par leur structure chimique, les colorants sont capables d'interagir par des liaisons chimiques (colorants réactifs), par des liaisons hydrogène, par des liaisons type acide/base (colorants acides et basiques) ou encore par phénomène

physique (colorants directs). L'objectif a été de développer des dérivés de cyclodextrine afin de leur conférer des groupements fonctionnels remplissant les mêmes tâches que les colorants<sup>22</sup>. La fixation s'accomplira par migration de ces groupes vers l'intérieur des fibres, qui établiront des interactions hydrophobes ou électrostatiques avec le textile. Quant à la cavité de la cyclodextrine, elle restera grâce à ses fonctions hydrophiles, à l'extérieur.

La méthode d'épuisement est le procédé de teinture est employé. Elle consiste à déposer dans un tube scellé, l'étoffe et la solution, celui ci est agité pour homogénéiser et est placé dans une enceinte, afin d'y subir des montées en température, à température et temps déterminés selon la nature des fibres à traiter. Denter<sup>23</sup> décrit le mode opératoire selon le dérivé de cyclodextrine et la fibre, par exemple les dérivés non ioniques sont appliqués comme les colorants disperses, à 2°C/min jusque 130°C pendant 10 minutes pour le polyester, alors que le traitement des cationiques correspond à celui des colorants basiques.

Denter et ses collaborateurs<sup>23</sup> ont étudié leur fixation sur diverses fibres telles que la laine, la viscose, le polyester, le polyamide et le polyacrylonitrile et ont montré que selon les conditions expérimentales appliquées, elle était possible ou pas. Enfin des mesures de fluorescence ou de spectrophotométrie UV, ont permis de révéler premièrement la présence de la cyclodextrine sur les fibres, et deuxièmement que ses possibilités de complexation n'étaient pas inhibées par le traitement ainsi infligé aux textiles.

Dans un premier cas, la littérature relate le greffage de dérivés sulfoniques sur le polyester<sup>24</sup>, il s'agit du dérivé 6-tosylé et phénylacétoyl CD. Pour le deuxième cas, sur du polyamide 66 et de la viscose, où on a joué sur le contre ion associé et la longueur de la chaîne<sup>25</sup>.

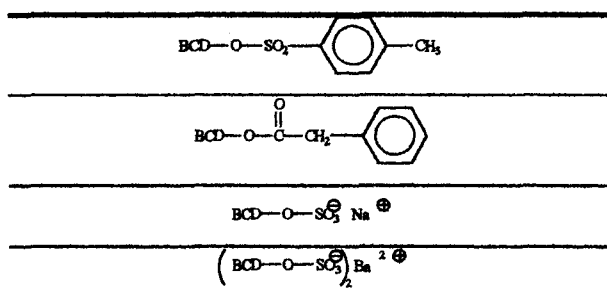


Tableau 2 : Les dérivés de cyclodextrine utilisés sur le polyester et le polyamide.



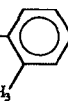
Nature	Nom		DS moyen
HYDROPHILE	hydroxypropyl- hydroxyhexyl	$R = \text{---CH}_2\text{---CH(OH)---}$ $R' = \text{---CH}_2\text{---CH(OH)---(CH}_2\text{)}_5\text{---CH}_3$	0.43 0.41
	hydroxypropyl- butylglycidyl	$R = \text{---CH}_2\text{---CH(OH)---}$ $R' = \text{---CH}_2\text{---CH(OH)---CH}_2\text{---O---(CH}_2\text{)}_3\text{---CH}_3$	0.63 0.32
	dihydroxypropyl- éthylhexylglycidyl	$R = \text{---CH}_2\text{---CH(OH)---CH}_2\text{---OH}$ $R' = \text{---CH}_2\text{---CH(OH)---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH(OH)---(CH}_2\text{)}_5\text{---CH}_3$	0.65 0.34
	hydroxypropyl- phenylglycidyl	$R = \text{---CH}_2\text{---CH(OH)---}$ $R' = \text{---CH}_2\text{---CH(OH)---CH}_2\text{---O---}$ 	0.9 0.35
LIPOPHILE	éthylhexylglycidyl	$R = \text{---CH}_2\text{---CH(OH)---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH(OH)---(CH}_2\text{)}_5\text{---CH}_3$	1.4
	o-cresylglycidyl	$R = \text{---CH}_2\text{---CH(OH)---CH}_2\text{---O---}$ 	1.5
CATIONIQUE	hydroxypropyl- triméthyl- ammonium-chlorure	$R = \text{---CH}_2\text{---CH(OH)---CH}_2\text{---N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$	0.5
ANIONIQUE	hydroxyhexyl- carboxyméthyl- sodium	$R = \text{---CH}_2\text{---CH(OH)---(CH}_2\text{)}_5\text{---CH}_3$ $R' = \text{---CH}_2\text{---COO}^- \text{Na}^+$	0.31 0.52

Tableau 3 : Les principaux dérivés de cyclodextrines greffables sur les fibres textiles par liaisons non covalentes.

### III GREFFAGE COVALENT

Contrairement aux études précédentes, la cyclodextrine ici, est maintenue sur l'étoffe grâce à des liaisons covalentes et non plus par des phénomènes physiques. Deux approches du greffage sont envisageables :

- ◆ greffage des CD natives par l'intermédiaire d'agents de réticulation
- ◆ greffage de dérivés de CD capables de réagir directement avec les fonctions chimiques de la fibre

### 3.1. CD native et agents de greffage

#### 3.1.1 Greffage par l'épichlorhydrine

Des travaux antérieurs sur la synthèse de polymères de cyclodextrine ou la préparation de phase de silice greffée par la cyclodextrine pour la chromatographie, se sont servis de composés à base d'époxydes tels que l'épichlorhydrine ou le 1,2-bis-2,3-époxypropyléthane, Otta et ses collaborateurs<sup>16</sup> l'ont mis à profit pour la cellulose.

La réaction se déroule en deux étapes, dans la première l'épichlorhydrine, en présence de sels de métaux lourds, se fixe sur la cellulose par ouverture du cycle époxyde, suivant le schéma réactionnel décrit ci dessous.

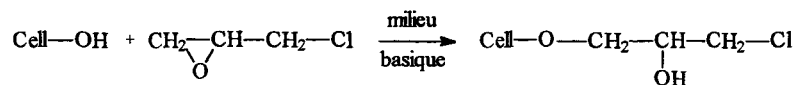


Figure 2 : Réaction entre la cellulose et l'épichlorhydrine.

Dans la deuxième, le milieu basique autorise la formation de nouveaux groupes époxydes par réaction d'élimination du chlore.

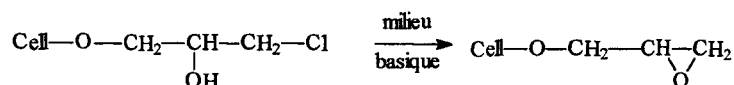


Figure 3 : Création de nouveaux sites réactionnels.

Ce composé mélangé à 1 à 2 parts de  $\beta$  cyclodextrine et à 1 à 40 parts de sels de métaux alcalins, aboutit au greffage de la cyclodextrine sur le matériau cellulosique.

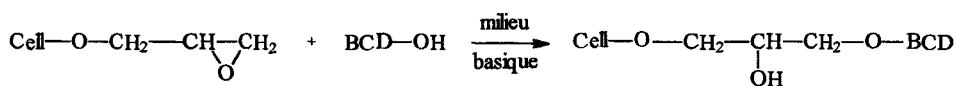


Figure 4 : Greffage de la CD sur le textile.

Avec ce type de composés, seules certaines fibres peuvent être greffées, en effet il faut qu'elles possèdent les fonctions chimiques adéquates pour la réaction avec l'époxyde, pour les autres une activation par exemple par rayonnement, est préalable.

Ceci nécessite toujours l'emploi de molécules difonctionnelles mais pourvues d'un groupe réagissant de manière covalente avec la  $\beta$  cyclodextrine et d'une fonction sensible au rayonnement.

### 3.1.1 Greffage par le GMA

Au laboratoire, Le Thuaut<sup>77</sup> a mis au point le greffage des cyclodextrines natives sur non tissé en polypropylène à partir du méthacrylate de glycidyle (GMA) par bombardement électronique.

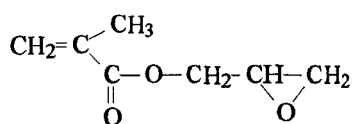


Figure 5 : Méthacrylate de glycidyle (GMA).

Le polypropylène (PP) subit en premier lieu, une activation sous faisceaux d'électrons qui aboutit à la formation d'espèces hydroperoxides en surface.

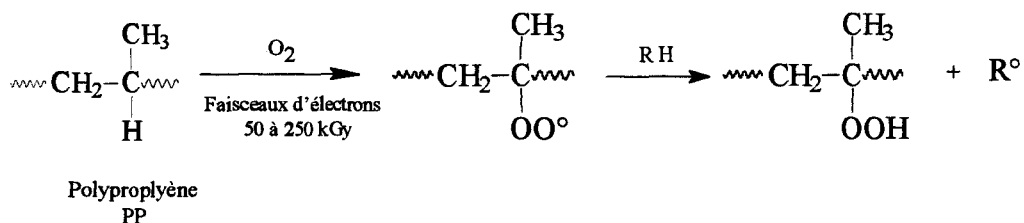


Figure 6 : Formation des hydroperoxides de surface.

Ensuite le PP irradié est plongé pendant 30 minutes à 70°C, dans une solution de GMA, préalablement dissous dans un mélange eau-méthanol. A cette température, on



assiste à la décomposition thermique des hydroperoxydes, qui va ainsi initier la réaction et produire des radicaux. Ces derniers vont réagir avec les fonctions alcènes du GMA pour créer un site radicalaire sur le monomère à partir duquel, la chaîne de polyGMA va se propager.

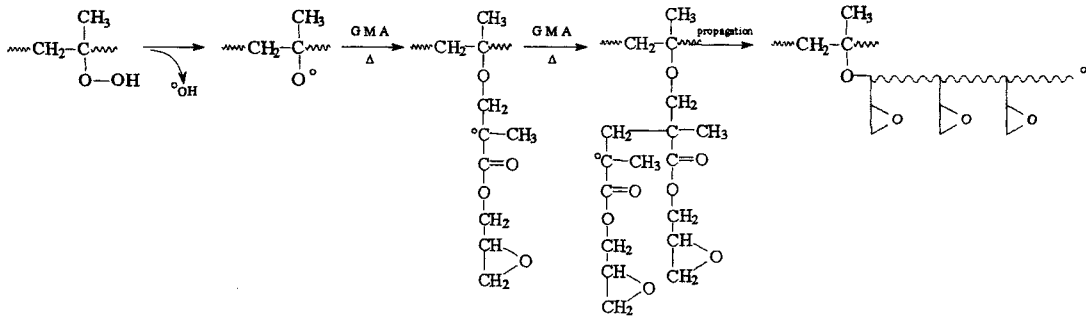


Figure 7 : Greffage du GMA sur le PP irradié.

Enfin les fonctions époxydes le long de la chaîne de polyGMA, offre la possibilité de réaction avec les fonctions hydroxyles des cyclodextrines.

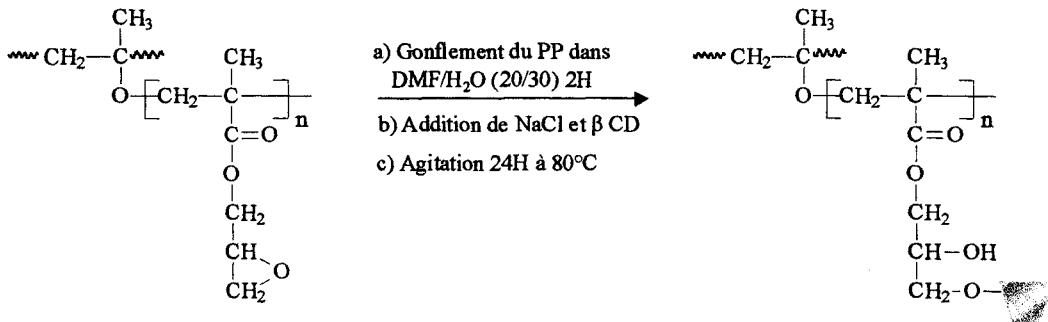


Figure 8 : Obtention de textiles porteurs de cyclodextrines.

Par cette méthode des échantillons avec 130  $\mu\text{moles}$  de  $\beta$  cyclodextrine / gramme de PP sont obtenus.

### 3.2. Les dérivés de CD

#### 3.2.1 Dérivé acrylique

Lee<sup>18,19</sup> a synthétisé un dérivé de nature chimique proche de celui cité précédemment, mais initie la polymérisation à l'aide du couple redox  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ .

Il part du *N*-méthylolacrylamide (NMA) lequel dans des conditions acides (2% d'acide fumarique ou d'acide chlorhydrique), forme un carbocation facilement attaqué par la  $\beta$  cyclodextrine.

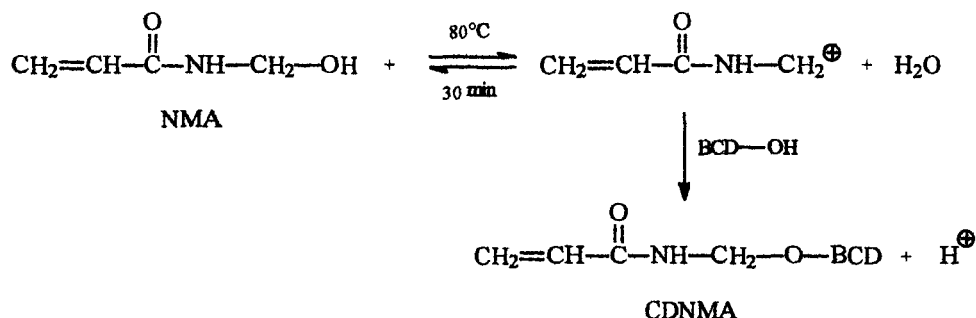


Figure 9 : Greffage du dérivé de CD par la méthode de Lee.

La fixation du NMA sur la cellulose utilise la fonction acrylate, dont la polymérisation radicalaire est amorcée par le couple redox  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  en milieu acide (1% d'acide nitrique), et à basse température, pour éviter son homopolymérisation. Elle s'effectue en surface car la taille du dérivé ne lui permet pas de diffuser vers l'intérieur des fibres.

L'ordre d'introduction des réactifs est primordiale, en effet la cellulose et la  $\beta$  cyclodextrine possédant la même structure chimique, se retrouvent en compétition pour la réaction avec le cérium. De plus le dérivé CDNMA a deux sites probables d'interactions : la  $\beta$  CD et la double liaison, par conséquent si on veut une activation et un greffage raisonnables de la cellulose, il faut mettre en contact dans un premier temps, la cellulose et l'initiateur puis le CDNMA.

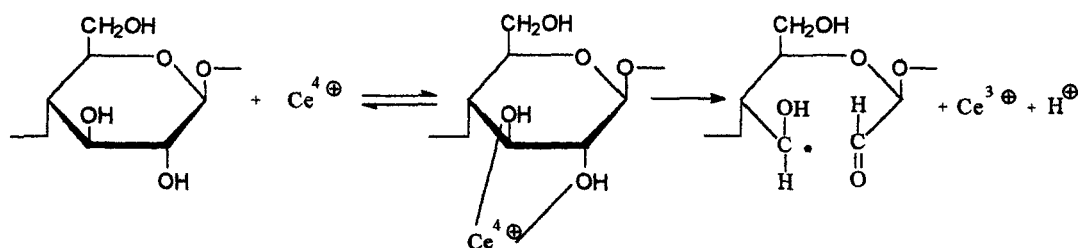


Figure 10 : Création de radicaux sur la cellulose ou la CD.

Un greffage de l'ordre de 65% est obtenu pour une température de  $40^\circ\text{C}$ , un temps de 60 minutes et une concentration en amorceur de  $0,012 \text{ M}$ .

### 3.2.2 Dérivé monochlorotriazole

A l'échelle industrielle la production de ce dérivé n'est pas faisable économiquement c'est pourquoi actuellement, le dérivé monochlorotriazole  $\beta$  cyclodextrine (MCT  $\beta$  CD) reste le seul et le premier à être mis sur le marché par Wacker Chemie Germany.

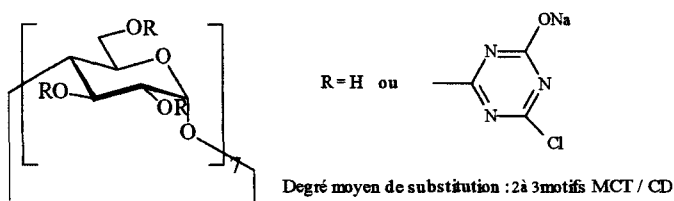


Figure 11 : Dérivé MCT  $\beta$  CD.

A sa simplicité de synthèse, il allie également l'avantage de procurer une gamme variée d'applications. Néanmoins du fait du mécanisme réactionnel mis en jeu, il est limité uniquement au greffage sur la cellulose.

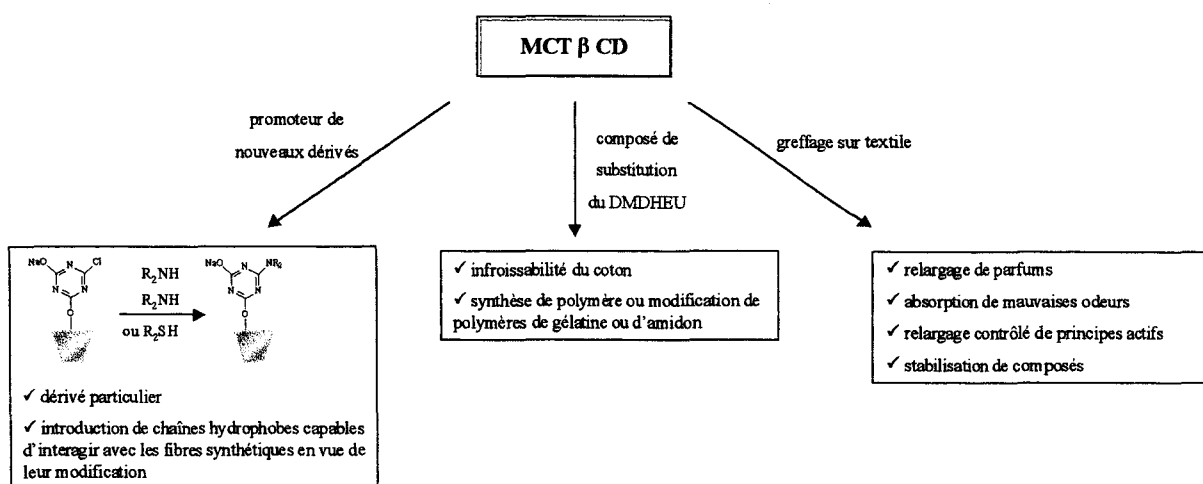


Figure 12 : Les applications potentielles du MCT  $\beta$  CD.

Reuscher<sup>20</sup> en 1996, a décrit sa synthèse à partir du chlorure cyanonique.

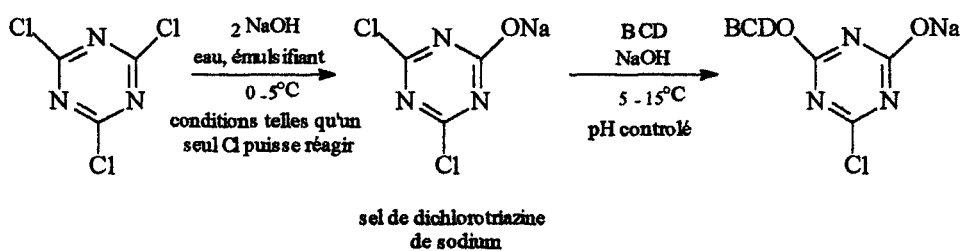


Figure 13 : Synthèse du dérivé MCTβCD

Les techniques d'ennoblissement classiques tels que le foulardage (3 à 5 minutes à 150°C), la pression à chaud (1 minute à 145°C ou 10 secondes à 170°C), sont transférables pour le greffage du MCT sur le coton.

La réaction mise en jeu, est une substitution nucléophile de l'atome de chlore par les hydroxyles de la cyclodextrine. Moldenhauer<sup>21</sup> a fait varier les différents paramètres et s'est aperçu que la catalyse de la réaction est soit basique (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou NaOH pH 10-11), soit acide (HCl pH 5), cette dernière requière de pousser les conditions expérimentales pour atteindre des rendements comparables à ceux en milieu alcalin, néanmoins elle a l'avantage d'empêcher le jaunissement des étoffes.

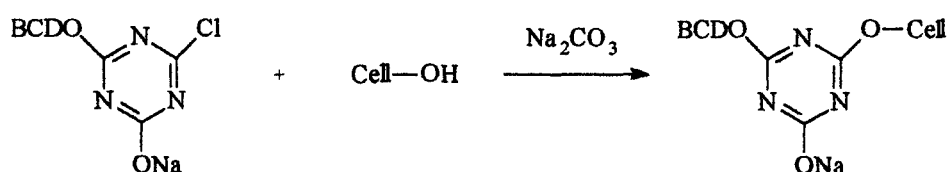


Figure 14 : Réaction de greffage du dérivé MCTβCD sur la cellulose.

La sensibilité du cycle chlorotriazine à l'hydrolyse nécessite un pré séchage à l'air libre de l'échantillon avant la phase de fixation à haute température, dans ces conditions les taux de greffage sont compris dans une gamme allant de 80 à 85%.

Les recherches actuelles<sup>22</sup> visent à améliorer les performances de ce dérivé.

- 1 Denter U. Buschmann H.J. Knittel D. Schollmeyer E. Modifizierung von faseroberflächen durch die permanente fixierung supramolekularer komponenten, Teil 1 : Grundlagen. Die angewandte Makromolekulare Chemie 248 p.153-163 1997
- 2 brevet JP 09228144
- 3 brevet JP 06322670
- 4 brevet JP 02127573
- 5 brevet JP 0359178
- 6 Akasaka, Sawai, Iwase, Morlishi Insect proofing fibers and method for preparing the same. EP 488294 1992
- 7 Reuscher Hirsenkorn Has Cyclodextrin derivate mit mindestens einem stickstoffhaltigen heterozyklus ihre herstellung und verwendung. EP 0697415 1995
- 8 Reuscher Hirsenkorn Helmut Textiles or leather finished with cyclodextrin derivatives containing a N heterocycle and their preparation. DE 19520967 1995
- 9 Poulakis, Buschmann, Schollmeyer Textiles materials sowie verfabren zur herstellung eines derartigen textilen materials. DE 4035378 1992
- 10 Szejtli J. Zsador B. Fenyvsi E. Sorbents of cellulose basis capable of forming inclusion complexes and a process for the preparation thereof. US 4357468 1982
- 11 Denter U. Buschmann H.J. Knittel D. Schollmeyer E. Modifizierung von faseroberflächen durch die permanente fixierung supramolekularer komponenten, Teil 2 : Cyclodextrine. Die angewandte Makromolekulare Chemie 248 p.165-188 1997
- 12 Denter U. Schollmeyer E, Surface modification of synthetic and natural fibres by fixation of cyclodextrin derivatives. Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry 25 p.197-202 1996
- 13 Denter U. Buschmann H.J. Knittel D. Schollmeyer E. Verfahrenstechnische methoden zur permanenten fixierung von cyclodextrinderivaten auf textilen oberflächen. Textilveredlung 32 p.33-39 1997
- 14 Ruppert S. Knittel D. Buschmann H.J Wenz G. Schollmeyer E Fixierung von  $\beta$  cyclodextrinderivaten auf polyesterfasernmaterial. Stärke 49 p.160-164 1997
- 15 Knittel D. Buschmann H.J Schollmeyer E Veredlung von natur und synthese Fasern durch fixierung von cyclodextrin-derivaten. Textilveredlung 26(3) p.92-95 1991

- 16 Otta K. Zsardon B. Farago J. Szejtli J. Tudos F. Cyclodextrin-cellulose copolymers. Proceedings of the fourth international symposium on cyclodextrins p.139-143 1988
  
- 17 Le Thuaut P. Martel B. Crini G. Maschke U. Coqueret X. Morcellet M. Grafting of cyclodextrins onto polypropylene non wovens fabrics for the manufacture of reactive filters. I : Synthesis paramaters. J.Appli.Polym.Sci. 77 p.2118-2125 2000
  
- 18 Lee M.H. Yoon K.J. Ko S.W. Synthesis of a vinyl monomer containing  $\beta$  cyclodextrin and grafting onto cotton fiber. J.Appli.Polym.Sci. 80 p.438-445 2001
  
- 19 Lee M.H. Yoon K.J. Ko S.W. Grafting onto cotton fiber with acrylamidomethylated  $\beta$ -cyclodextrin and its application. J.Appli.Polym.Sci. 78 p.1986-1991 2000
  
- 20 Reuscher H. Hirsenkorn R. BETAW7MCT-New ways in surface modification. Jornal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry 25 p.191-196 1996
  
- 21 Moldenhauer J.P. Reuscher H. Textile finishing with MCT  $\beta$  cyclodextrin. Proceedings of the ninth international symposium on cyclodextrins p.161-165 1998
  
- 22 Hebeisch A. El-Hilow Z.H. Chemical finishing of cotton using reactive cyclodextrin. Coloration Technology 117 p.104-110 2001

## CHAPITRE 4 : La réaction de réticulation des fibres cellulosiques par les acides polycarboxyliques (PCA).

### I INTRODUCTION

Grâce aux avancées de la chimie et de la meilleure connaissance des fibres, les ennoblisseurs ont pu conférer à ces dernières toute une gamme de propriétés (antisalissure, anti feu...) et plus particulièrement l'infroissabilité des fibres naturelles.

La structure du coton est répartie pour 70% en zones cristallines et 30% en zones amorphes, non ordonnées, sur lesquelles une modification apporte une variation des caractéristiques physico-chimiques des fibres. A l'intérieur de ces zones, la cohésion des macromolécules est le fait de l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires. L'absorption d'eau sur le coton induit la désorganisation de la structure, responsable de l'apparition des plis. Au fil du séchage, les liaisons hydrogène s'établissent de nouveau et figent ainsi les plis.

La tentation du chimiste est d'empêcher ce phénomène en stabilisant la position des chaînes de cellulose les unes par rapport aux autres par le biais d'une réticulation. On a longtemps utilisé des composés à base de formaldéhyde comme agents de réticulants. Ils se sont vus progressivement remplacés, pour des raisons écologiques et de santé, par des acides polycarboxyliques. Cependant l'acquisition de l'infroissabilité se fait au détriment du toucher et des propriétés mécaniques des étoffes. Le problème actuel est de trouver le meilleur compromis.

### II FINITION A BASE DE FORMOL<sup>1,2</sup>

Eschalié décrit, en 1906, le traitement de la cellulose régénérée par le formaldéhyde pour améliorer sa résistance, mais ce procédé n'a pas donné suite au niveau industriel. La première application pratique est la résine urée formaldéhyde par John en 1923. Ces résines

thermodurcissables pénètrent dans les zones amorphes du coton, s'autopolycondensent et forment ainsi des cristaux, obstruant les pores, ce qui évite le gonflement des fibres.

Dans les mêmes années, c'est l'essor des résines amino, basées sur la condensation de cyanamide ou dicyanadiamide avec le formaldéhyde des résines guanidine-formaldéhyde ou urée-guanidine-formaldéhyde. Après la seconde guerre mondiale, les hydroxyméthyles et méthoxyméthyles urée et mélamine dominent le marché. L'inconvénient de cette finition est sa faible résistance aux lavages. Ceci est le point de départ du développement de résines réactives, ne s'autocondensant plus, mais réagissant avec les fonctions hydroxyle de la cellulose. Est apparu en premier lieu le DMEU (Dihydroxyméthyle éthylène urée), puis les urones, les triazinones, les hydroxyméthyle propylène urée, les carbamates et les dihydroxyméthyle-4,5-dihydroxyéthylène urée (ex DMDHEU).

Nom	Formule
DMEU	
Urones	
Triazinones	
Hydroxyméthyle propylène urée	
Carbamates	
Dihydroxyméthyle-4,5- dihydroxyéthylène urée	

Tableau 1 : Quelques exemples de résines.

Elles s'appliquent par catalyse à base de sels d'ammonium de nitrate, de chlorure, de sulfate ou de sels métalliques, le plus utilisé est le chlorure de magnésium et l'ajout d'un acide organique ou minéral augmentant l'efficacité.



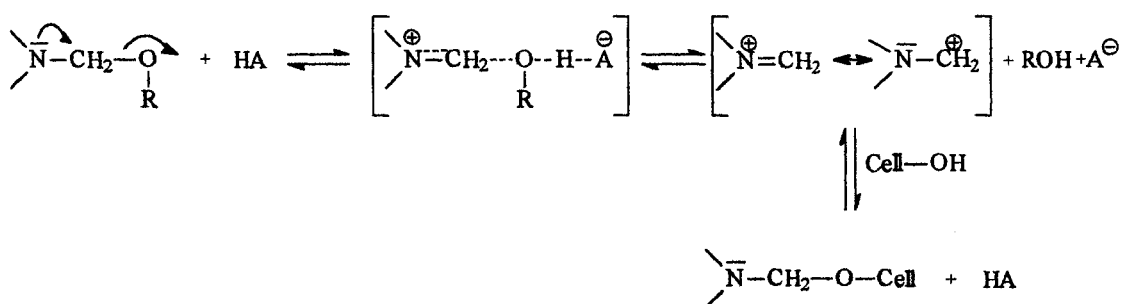


Figure 1 : Réaction de réticulation du coton par les dérivés N-méthylols.

Parmi ces dérivés, le DMDHEU est le seul à être employé à grande échelle, il donne de très bons taux de DP (dû à sa tétrafonctionnalité) tout en maintenant, à un niveau acceptable, les propriétés mécaniques des étoffes. Cependant plusieurs désagréments sont observables, d'une part sa transformation en hydantoïne procure une rétention accrue du chlore, gênant la teinture.

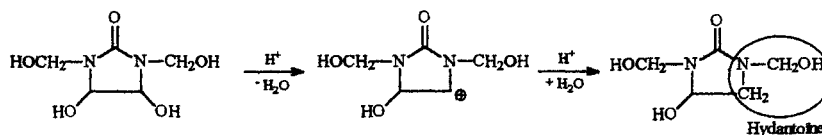


Figure 2 : Transformation chimique du DMDHEU en hydantoïne.

D'autre part, comme tous les dérivés N-méthylols, son clivage est la source d'un relargage de formaldéhyde (probable agent cancérigène pour les humains), ressenti soit par les ouvriers sur la chaîne de finition, soit par les consommateurs lors du stockage ou de l'utilisation de vêtements infroissables.

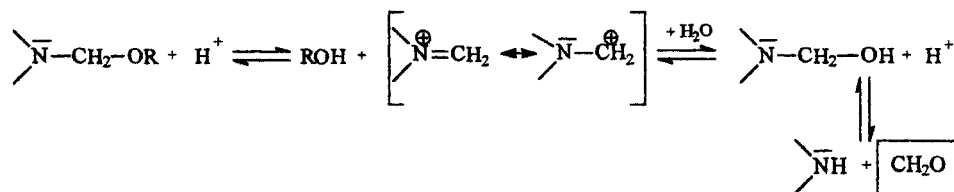


Figure 3 : Dégradation en formaldéhyde des dérivés N-méthylols.

Pour cela, dans les années soixante, les industriels ont essayé de diminuer le taux de formaldéhyde, jusque dans les années soixante-dix, où l'OSHA (Occupational Safety and Health Administration) réglemente le relargage du formaldéhyde, dans les entreprises, entre 5 et 50 ppm au lieu des 1000 ppm habituels, pour les étoffes extérieures à

300 ppm, pour les vêtements indirectement avec la peau 75 ppm et pour les habits de bébés à 20 ppm.

Divers moyens sont alors déployés. On peut citer :

*Les accepteurs de formaldéhyde*<sup>3</sup>: ils sont placés dans le bain de finition ou par pulvérisation sur les étoffes. Par exemple le chitosane, l'EDTA, la triéthanolamine, la carbohydrazide, les dérivés cycliques de l'urée et des carbamates, les polyols. Ces derniers ont une double action : ils limitent le dégagement de formaldéhyde par captation et par réaction avec les groupes hydroxyméthyles pendants, responsables de la libération de formaldéhyde. Cependant leur concentration doit être réduite pour garder un DP convenable, puisqu'ils entrent en compétition avec l'agent réticulant pour la réaction avec le coton.

*La technique de la Fog Chamber développée par BASF*

*L'éthérisation du DMDHEU*: par action d'alcools (préférentiellement du méthanol) ou de polyols de faible masse moléculaire. Une réduction de 500 à 250 ppm est obtenue à partir du DMDHEU partiellement éthérisé par le diéthylèneglycol, en contrepartie une augmentation du temps, de la température et de la concentration en catalyseur est nécessaire pour garder le même DP.

La réglementation étant de plus en plus drastique, ces systèmes, à faible taux de libération de formaldéhyde, ont été abandonnés au profit d'agents ne procurant aucun relargage.

### III FINITION SANS FORMOL<sup>5,6</sup>

Durant les années cinquante à soixante, des produits tels que les composés comportant des groupes vinyliques activés (vinyliques sulfonés), les époxydes, les isocyanates et les polyhalogénés ont vu le jour ; leur coût et surtout la toxicité engendrée ont rendu leur commercialisation possible que sur un court laps de temps.

Etant donné, l'efficacité du DMDHEU, les chercheurs ont substitué les groupements, libérant le formaldéhyde, par action du glyoxal pour aboutir au DHDMI

(4,5-dihydroxy-1,3-diméthylimidazolinone). Des études<sup>7,8</sup> montrent de piètres performances en plus de son coût de production élevé, de son odeur et du jaunissement visible des étoffes.

Le glyoxal, produit bon marché, largement disponible et très soluble dans l'eau, a également été testé.

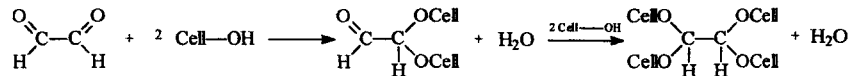


Figure 4 : Réticulation du coton par le glyoxal.

Des premiers essais, par catalyse au chlorure de magnésium, ont produit de faible taux de greffage, le passage au sulfate d'aluminium s'est avéré bénéfique puisque l'angle de recouvrement peut atteindre 300°. Cependant ce procédé génère un jaunissement prononcé, en partie résolu par l'ajout de composés à hydrogènes actifs (phénol, thiol...) et une perte de force importante (jusqu'à 50%), remédiée par la présence d' $\alpha$ -hydroxy-acides.

Ceci à pousser à l'usage d'aldéhydes plus réactifs, c'est à dire s'hydratant plus vite et donc formant rapidement l'hémiacétal avec la cellulose : le plus étudié est le glutaraldéhyde<sup>9</sup>. Sa réaction avec la cellulose se produit directement par les fonctions aldéhydes (figure 5) ou à partir d'une de ses formes déshydratées, obtenues lors de la phase de séchage des textiles (figure 6).

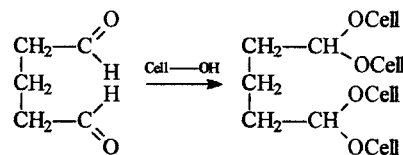


Figure 5 : Réticulation du coton par le glutaraldéhyde

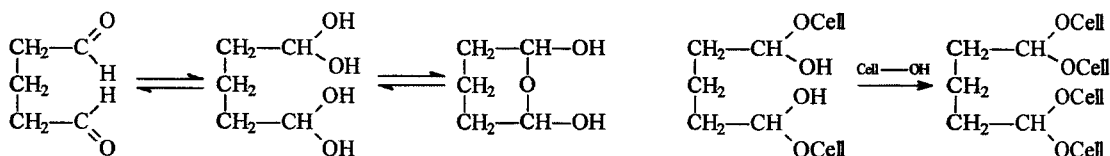
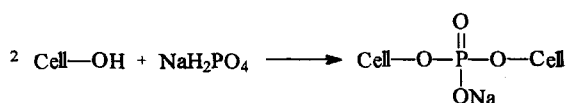


Figure 6 : Réticulation du coton par le glutaraldéhyde à partir d'une de ses formes déshydratées.

Choi et ses collaborateurs<sup>10</sup> ont comparé les performances du glutaraldéhyde par rapport au glyoxal. Ils ont montré que le temps et la concentration en catalyseur ne les différencieraient pas, néanmoins le DP est meilleur pour le glutaraldéhyde quelque soit la température et la concentration en agent réticulant employées. En fait en solution le glyoxal se présente sous forme de di, tri ou polymère, difficiles à migrer au cœur des fibres, alors que le glutaraldéhyde reste sous sa forme monomère. Etant donné une moindre réticulation, la résistance de l'échantillon, traité par le glyoxal, aux forces de cisaillement et à la rupture est préservée.

La finition à base de glutaraldéhyde est peu intéressante pour l'industrie car, pour des performances (DP et maintien des propriétés mécaniques) nettement inférieures au DMDHEU, elle dégage de mauvaises odeurs et jaunit les fibres.

L'infroissabilité peut être le résultat de la phosphorylation du coton, réalisée en chauffant celui ci en présence d'une mixture de mono et di phosphate de sodium (1 :1) ou préférentiellement de l'hexamataphosphate. De haut degré de phosphorylation ne procure toutefois que des taux moyens de DP.



*Figure 7 : Phosphorylation du coton.*

Les candidats les plus prometteurs semblent être les acides polycarboxyliques.

#### IV FINITION PAR LES ACIDES POLYCARBOXYLIQUES (PCA)

La première fois que les PCA ont été introduits en tant qu'agents réticulants remonte à 1967, où Rowland<sup>11</sup> a remarqué que de faible taux de DP sont mesurables même à temps et températures élevés et a alors abandonné cette voie. Un nouveau souffle est permis par l'emploi de catalyseurs premièrement basiques (carbonate de sodium,

triéthylamine), puis acides, à base de phosphate permettant d'accroître l'efficacité de la finition en éliminant les possibilités de transestérification possibles en milieu alcalin.

Pour ne pas apporter de surcoût pour les industriels et rivaliser avec le DMDHEU, les PCA doivent remplir un cahier des charges décrit ci dessous.

pas de jaunissement
faible toxicité
sans odeur
non volatil
non irritant pour la peau aux concentrations de travail
soluble dans l'eau
DP résistant à 50 lavages et égal au minimum à 3,5
Bon marché
Simple à produire
Facilement disponible
Faible perte de masse et taux résiduel élevé quand on le chauffe

Tableau 2 : Récapitulatif des différentes propriétés requises pour l'utilisation des PCA.

#### 4.1 Réaction

Les composés cités précédemment réticulent les fibres naturelles par formation de liaison éther alors que les PCA, eux, estérifient.

Le mécanisme le plus probable passe par la déshydratation de deux fonctions carboxyliques vicinales en anhydride cyclique, de cinq à six chaînons, sur lequel viennent se condensaient les fonctions hydroxyle du textile.

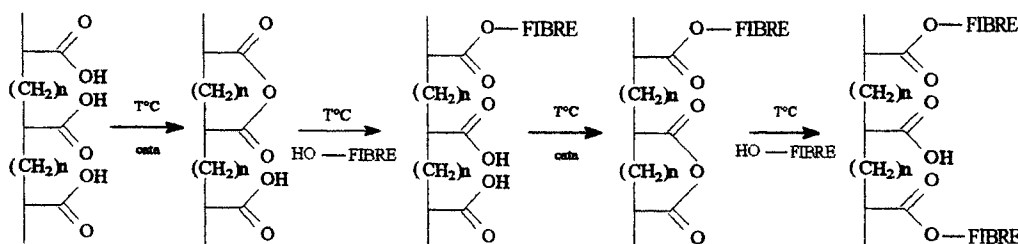


Figure 8 : Réticulation du coton par les PCA.

La preuve de l'étape anhydride est réalisée en mettant en présence le coton avec l'acide maléique, de structure figée en cis avec les deux fonctions carboxyliques du même côté, ou l'acide fumarique, son isomère géométrique trans, avec les fonctions acides opposées. Welch<sup>12</sup> s'est aperçu que seul l'acide maléique, capable de former un anhydride, donnait une réticulation du coton.

La longueur de la chaîne de l'anhydride est également importante pour atteindre un DP intéressant. Cette influence a pu être constatée avec des molécules de PCA capables de se cycliser en anhydride à 5 chaînons, 6 ou les deux à la fois. Les mesures infrarouge ont montré que l'anhydride à 5 maillons se formait préférentiellement<sup>13</sup>. Dans le cas où les PCA (l'acide polyacrylique) ne peut que donner un cycle à six chaînons, le DP est nettement inférieur.

Pour qu'un PCA soit un agent potentiel de réticulation, il doit répondre à certaines exigences : ♦ être au moins un triacide

♦ comporter les fonctions carboxyliques sur des carbones adjacents.

Les deux premières conditions permettent la réaction de l'acide par ses deux extrémités et non pas une simple liaison<sup>13,14</sup>.

♦ posséder une mobilité

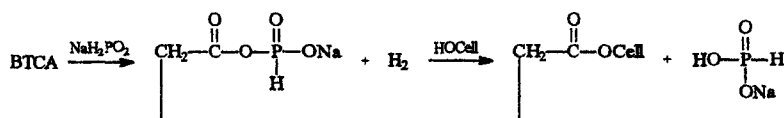
Ce point est éclairci par Yang<sup>15</sup>. Les PCA comparés possèdent la même structure chimique et la même fonctionnalité, la différence est que l'un se présente sous forme monomère et l'autre sous forme polymère.

Monomère	Polymère
<p><b>BTCA</b></p> $  \begin{array}{c}  \text{COOH} \quad \text{COOH} \\    \quad   \\  \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\    \quad   \\  \text{COOH} \quad \text{COOH}  \end{array}  $	<p><b>PMA</b></p> $  \left[ \begin{array}{c}  \text{COOH} \quad \text{COOH} \\    \quad   \\  -\text{CH} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}- \\    \quad   \\  \text{COOH} \quad \text{COOH}  \end{array} \right]_n  $
<p><b>TCA</b></p> $  \begin{array}{c}  \text{COOH} \quad \text{COOH} \\    \quad   \\  \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\    \\  \text{COOH}  \end{array}  $	<p><b>TPMA</b></p> $  \left[ \begin{array}{c}  \text{COOH} \quad \text{COOH} \\    \quad   \\  -\text{CH} - \text{CH} - \text{CH}- \\    \\  \text{COOH}  \end{array} \right]_n  $

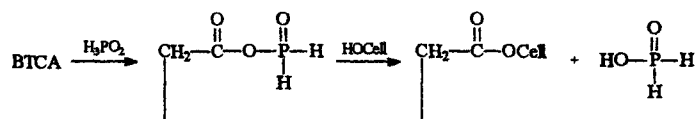
Tableau 3 : Formules chimiques des monomères et polymères employés.

La quantification, par spectrophotométrie infrarouge, des bandes relatives à l'ester montre qu'elles sont plus prédominantes pour le monomère que le polymère, à l'inverse des bandes de l'anhydride. Ce phénomène tire son explication de la mobilité réduite de l'anhydride pour atteindre les fonctions hydroxyles de la cellulose, dû d'une part à la rigidité intrinsèque du polymère PCA et d'autre part, le polymère possédant une multitude de fonctions carboxyliques, réagissent rapidement par simple liaison avec la cellulose, figeant encore plus le système. En effet le PCA polymère est apte à former un composé cyclique réactif, puisque l'ajout d'une molécule mobile (la triéthanolamine) provoque la disparition des bandes anhydride au profit de celles de l'ester.

En outre des propriétés du PCA, la réticulation des fibres naturelles requière la présence d'un catalyseur, intervenant lors de la formation de l'anhydride et du couplage anhydride/fibre. C'est Brown qui proposa le premier mécanisme, que plus tard, par étude infrarouge, Gillingham<sup>16</sup> réfuta.



*Figure 9 : Mécanisme proposé par Brown<sup>6</sup>*



*Figure 10 : Mécanisme proposé par Gillingham<sup>6</sup>*

Par des études thermiques<sup>17,18</sup> (ATG et DSC) de PCA seuls ou un mélange PCA/catalyseur, la réduction de la perte de masse et l'augmentation du résidu final sont visibles quand le catalyseur est présent, ceci provient de la formation d'un nouveau composé PCA/catalyseur, mais également la température de palier relatif à la perte d'une molécule d'eau est abaissé.

Pour des températures inférieures aux points de fusion, le polyacide se présente sous sa forme cristalline, stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires entre les fonctions carboxyliques. Leur destruction n'est possible qu'au passage solide à liquide. Par

contre le catalyseur perturbe ces interactions et facilite la condensation en anhydride pour des températures plus basses<sup>19,20</sup>. L'apparition des bandes IR de l'anhydride s'effectue à une température de 180°C et 150°C pour respectivement le BTCA et le mélange BTCA/NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>.

Comme on a pu le voir, la réticulation se déroule en deux étapes : la première rapide et la deuxième lente, Yang<sup>21</sup> s'est servi de cette propriété pour mettre en évidence le rôle du catalyseur dans les deux phases. Pour des basses températures (115°C) où seule la formation de l'anhydride est envisageable, il s'est aperçu que les bandes IR de l'anhydride n'étaient visibles que pour le PMA en présence de catalyseur. Par contre en chauffant davantage, il a remarqué une persistance de ces bandes pour le PMA mais une décroissance, accompagnée d'une apparition des bandes de l'ester pour le mélange PMA/catalyseur.

#### 4.2 Les différents PCA

Le premier à réintroduire l'utilisation des PCA est Welch<sup>22</sup>, qui dans cette étude préliminaire, a évalué l'efficacité d'un tétraacide aliphatique linéaire (BTCA) et cyclique (cyclopentanetetra-carboxylique) vis à vis du composé standard le DMDHEU. Une différence entre les deux PCA est observable et est imputable à une meilleure flexibilité du squelette du BTCA (65 lavages à chaud pour BTCA contre 20 pour le cyclopentanetetra-carboxylique). Placés tous les deux dans des conditions optimales de réaction, la mesure des propriétés mécaniques et d'infroissabilité confirme que le tétraacide linéaire est un candidat prometteur.

	DP apparent	Angle de recouvrement (°C)	Résistance à la force (%)	
			Rupture	Cisaillement
BTCA	4-4/4	283-304	50-55	51-59
DMDHEU	4,6	303	44	54

Tableau 4 : Résultats de l'étude menée pour BTCA et DMDHEU<sup>22</sup>.



L'utilisation probable, en tant qu'agent réticulant des acides présentant de deux à une multitude (cas des polymères) de fonctions carboxyliques a été quantifiée soit par IR montrant la formation de l'ester acide/cellulose<sup>23</sup>, soit par analyse thermique et spectrométrie de masse, révélant la tenue de ces acides à la chaleur et la libération de molécules d'eau relative à l'estérification<sup>18</sup>. Les résultats les plus probants sont obtenus pour les tri et tétra acides, non  $\alpha$ -hydroxylé, avec un net avantage pour le BTCA<sup>24</sup>.



La maîtrise des divers paramètres de réaction visant à améliorer les performances a été le travail de Xu<sup>25</sup> et Yang<sup>26</sup>, qui ont démontré qu'une concentration élevée en BTCA (> 10%) avait des effets néfastes sur les performances de l'étoffe. En effet, en faible quantité ([BTCA] = 2%), le BTCA réagit totalement avec la cellulose car les fonctions hydroxyles étant en excès, tous les groupes carboxyliques trouvent leur partenaire, par conséquent les valeurs d'angle de recouvrement sont importantes. Ce qui n'est pas le cas quand les fonctions hydroxyles sont en défaut ([BTCA] > 10%) où les groupes carboxyliques rentrent en compétition. Dans ce cas les molécules de BTCA se lient majoritairement aux fibres que par une seule de leur fonction carboxylique. Nous aboutissons alors à de la cellulose substituée et non réticulée dont les chaînes ne seront pas figées entre elles, ce qui provoquera la diminution de l'angle de recouvrement.

Comme on a pu le voir précédemment, après de multiples tentatives de composés, les industriels ont résolu le problème de la libération de formaldéhyde tout en alliant de bons DP et des propriétés mécaniques convenables avec le BTCA. Mais aujourd'hui, on cherche tout de même à sa substitution par un produit moins onéreux. Les travaux se sont focalisés sur principalement trois voies :

- ◆ Réduction de la concentration en BTCA par addition de triacides
- ◆ Utilisation de triacides  $\alpha$  hydroxylés modifiés
- ◆ Diacides polymérisables

#### 4.2.1 Réduction de la concentration en BTCA par addition de triacides

La possibilité d'estérification du coton par les triacides (principalement l'acide citrique CTR) a été occultée par les performances plus alléchantes du BTCA, aujourd'hui on y revient et voit en eux un moyen d'abaisser la concentration en BTCA<sup>24</sup>.

Le procédé d'application de la finition par l'association BTCA/CTR est réalisé en imprégnant le textile par un mélange de concentration variable des deux acides.

Acide	Concentration (%)	Angle de recouvrement (°C)
CTR	5,1	250
BTCA	5,1	285
CTR/BTCA	2,55/2,55	280

Tableau 5 : Angles de recouvrement obtenus pour l'association CTR/BTCA<sup>24</sup>.

Contrairement à ce qui était attendu, cette association procure des angles de recouvrement faibles et qui décroissent quand la concentration en CTR augmente. La cause est le fruit de la différence de réactivité entre le CTR et le BTCA et des fonctions hydroxyle, entre elles, de la cellulose. Par conséquent, les hydroxyles du coton les plus réactifs vont réagir avec le BTCA et le CTR, moins actif, va se retrouver face à des hydroxyles peu réactifs d'où un faible taux de réticulation et de petits angles de recouvrement. Xu<sup>27</sup> a remédié à ce problème en appliquant l'association en deux étapes : durant la première, l'étoffe est greffé par le CTR, qui seul peu atteindre un taux de réticulation acceptable et un deuxième traitement fixe le BTCA.

La combinaison 1,7% BTCA et 4,3 % CTR allie un bon rapport coût /efficacité et un jaunissement non prononcé des fibres par rapport au procédé en une étape. Cependant le traitement subi par deux fois à haute température aggrave les propriétés mécaniques et inverse ainsi le classement.

Procédé (% BTCA/CTR)	% résistance à la rupture
1 étape 2,5/2,5	49,8
2 étapes 1,7/4,3	40

Tableau 6 : Résistance à la rupture pour les méthodes en 1 et 2 étapes.

#### 4.2.2 Utilisation de triacides $\alpha$ hydroxylés modifiés

Welch, en 1994, avait mis un frein à l'emploi de triacides  $\alpha$  hydroxylés, à la vue du faible taux de réticulation et du jaunissement prononcé des fibres ; Yang<sup>28</sup> a prouvé que la présence d'une fonction alcool, en plus de former des alcènes responsables du changement de couleur, gêne l'estérification puisque dans ses expériences, mettant en scène des acides comportant un nombre différent d'hydroxyles, il a vu que plus ce dernier était élevé plus le DP chutait. De plus la réactivité des triacides est aléatoire selon l'attachement de l'ester.

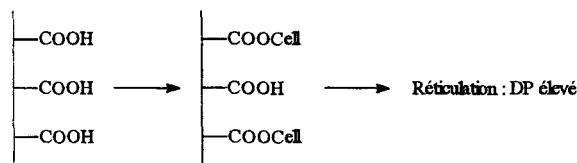


Figure 11 : Mécanisme de réticulation.

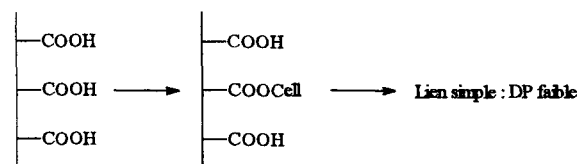


Figure 12 : Formation d'un simple lien.

En effet si la réaction se produit avec les fonctions carboxyliques externes (figure 11) il y aura réticulation, néanmoins si le premier ester est formé par le groupe carboxylique central (figure 12), les deux restantes sont trop éloignées pour se cycliser en anhydride, sur lequel le coton se réticule.

Toutefois le prix attractif et la non toxicité de l'acide citrique ont poussé les recherches qui préconisent de combiner le CTR avec un diacide. Par ce couplage, les deux problèmes, rencontrés précédemment, sont réglés : la disparition de la fonction hydroxyle réduit les risques de jaunissement et le CTR, passant d'une trifonctionnalité à une tétrafonctionnalité, peut se fixer sur la cellulose par deux points d'ancrage.

Une étude IR<sup>28</sup> a mis en évidence la formation de l'adduit entre le CTR et acide polymaléique (PMA) ou le terpolymère acide maléique, acrylique et vinylalcool (TPMA).

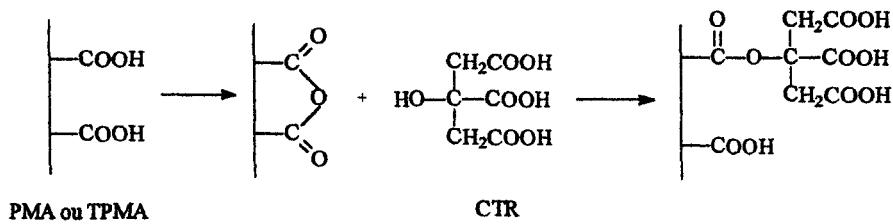


Figure 13 : Formation du condensat entre l'acide citrique et le PMA ou le TPMA.

De plus, malgré l'intervention de trois produits différents, le coût de revient est moins élevé que celui qui implique l'utilisation du BTCA seul. Maintenant il reste à confirmer la réelle efficacité de ce procédé<sup>29,30</sup>.

Tout d'abord la mesure des angles de recouvrement des textiles traités par les diacides seuls ou les deux associations avec le CTR, a permis d'apprécier un avantage pour le TPMA par rapport au PMA et aussi la supériorité du tétraacide ainsi formé, qui s'explique par la réticulation du tétraacide en plus de celle du CTR et du diacide encore non couplé.

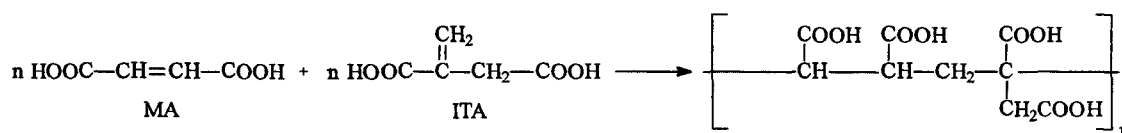
Système	Angle de recouvrement (°C)
PMA	228
TPMA	234
PMA/CTR	249
TPMA/CTR	261

Tableau 7 : Valeurs des angles de recouvrement pour les différentes combinaisons acide citrique et diacides

Enfin comparée aux procédés de référence (DMDHEU et BTCA), l'association TPMA/CTR donne des taux comparables d'infroissabilité mais avec un indice de blancheur plus faible.

#### 4.2.3 Diacides polymérisables

La copolymérisation ou l'homopolymérisation entre l'acide maléique (MA) et itaconique (ITA) en solution est bien connue, elle aboutit à la formation d'un acide polyfonctionnel très propice à la réticulation des fibres cellulosiques.



*Figure 14 : Copolymérisation entre l'acide maléique et itaconique.*

Yang<sup>31,32</sup> s'est attelé à transférer cette réaction pour le textile et s'est aperçu qu'elle requière, pour obtenir un DP acceptable, une concentration en amorceur  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  importante (0,5%) et la présence obligatoire de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ . Celui ci, par réaction d'oxydoréduction avec le persulfate, initie la copolymérisation et la réticulation.



*Figure 15 : Réaction d'oxydoréduction entre le persulfate et l'hypophosphite.*

Etant donné que la synthèse du copolymère au niveau du textile est plus difficile à mettre en œuvre, Mao<sup>33</sup> a préformé un homopolymère d'acide itaconique en solution et l'a ensuite fait réagir en tant qu'agent réticulant. Cependant la comparaison des degrés de DP et des angles de recouvrement est favorable à la polymérisation in situ. Par contre la littérature ne renferme aucune étude comparative entre le BTCA et ce système.

### 4.3 Les différents catalyseurs

La renaissance des PCA en tant qu'agent réticulant est due en grande partie à l'emploi de catalyseur : sels de sodium, de carbonate, de tartrate et de phosphate. Ces derniers<sup>22</sup> se sont révélés les plus performants du fait de la libération d'acide phosphorique, catalysant la réticulation. Welch<sup>24</sup> a établi une classification en quatre groupes des catalyseurs à base de phosphate.

Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 4
Cher et interagissent avec les colorants	Tendance à jaunir	Cher mais sans interaction avec les colorants	
$\text{NaH}_2\text{PO}_2$ $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ $\text{NaH}_2\text{PO}_3$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ $\text{LiH}_2\text{PO}_4$	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ $\text{K}_2\text{HPO}_4$ $\text{Na}_3\text{PO}_4$ $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ $\text{Et}_3\text{N}$ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

Tableau 8 : Présentation des catalyseurs les plus courants et leur propriété.

Des études ultérieures<sup>34/35/36</sup> ont montré que les monosodiques étaient préférables aux disodiques, que la substitution du sodium associé à l'hypophosphite par un autre ion n'est pas souhaitable<sup>37</sup>. En conclusion le composé de référence est le  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ .

La dégradation thermique de ce type de catalyseur engendre la libération de phosphine dangereuse pour les ouvriers et les consommateurs. Trask<sup>38</sup> par DSC, révèle qu'elle se produit à partir du catalyseur seul. Cependant, cette libération est mesurable, que ce soit pour le mélange PCA/catalyseur ou le textile fini PCA/catalyseur, à des températures supérieures à 300°C, températures jamais atteintes dans les conditions de travail<sup>39</sup>.

En plus de son prix élevé, le  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  pose des problèmes au niveau écologique puisqu'il a la faculté de se combiner avec d'autres éléments. Le résultat est une substance nutritive pour les algues, dont la prolifération est accentuée. Ce phénomène rend ainsi l'eau impropre à la consommation et comme possédant une DCO (demande chimique en oxygène) élevée, elle est nocive vis à vis de la faune aquatique<sup>40</sup>.

De nouveaux catalyseurs ont ainsi vu le jour. On peut citer les sels d'acides saturés ou insaturés (acide fumarique, maléique, oxalique)<sup>41</sup>, atteignant pratiquement les performances des phosphates mais alliant un faible coût et une non toxicité; les chloroacétates<sup>42/43</sup> et plus particulièrement les monochloroacétates procurant un DP

intéressant, des résistances aux forces de rupture, de cisaillement et à l'abrasion et un indice de blancheur élevés, comparé aux finitions avec les différents phosphates mais néanmoins inférieur à la référence BTCA/  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  et enfin les sels de propionate de sodium<sup>44</sup>.

Uniquement pour une concentration en BTCA, des rapports catalyseur/BTCA, des températures et temps supérieurs (respectivement à 8%, 3, 180°C et 3 minutes), ces derniers surpassent le  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , le seul aspect positif est le pH moins acide de la solution à base de propionate, qui évitent aux étoffes de subir une dépolymérisation moins importante, ainsi une meilleure conservation de leurs propriétés mécaniques.

Choi<sup>45</sup>, quant à lui, s'est intéressé aux composés hétérocycliques aromatiques azotés tels que les imidazoles, de haut point d'ébullition pour la compatibilité avec les températures de travail et une bonne solubilité dans l'eau. La formation d'un intermédiaire acylimidazolium active l'estérfication du coton

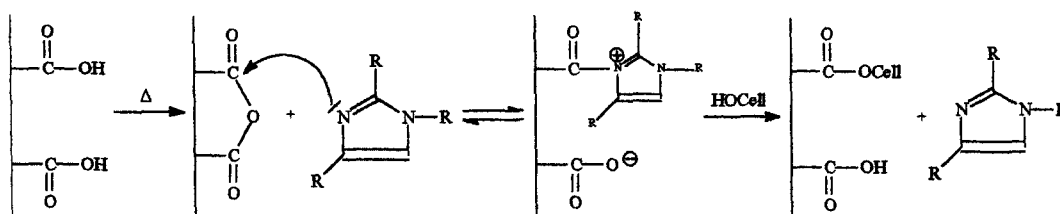


Figure 16 : Catalyse de l'estérfication du coton par les dérivés de l'imidazole<sup>45</sup>.

Les performances d'infroissabilité et la rétention des propriétés mécaniques ont été évaluées en fonction de la substitution de l'imidazole et comparées aux composés standards.

	$R_1$	$R_2$	$R_3$
Imidazole (IM)	H	H	H
1-méthylimidazole (1MI)	$\text{CH}_3$	H	H
2-méthylimidazole (2MI)	H	$\text{CH}_3$	H

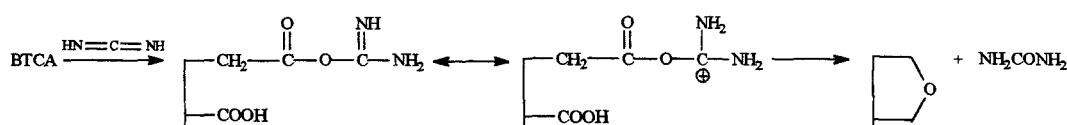
Tableau 9 : Les dérivés étudiés.

catalyseur	Cata/ BTCA	DP	Angle de recouvrement (°C)	% résistance			Indice de blancheur
				cisaillement	rupture	abrasion	
Témoin	-	1,5	190	100	100	100	94,6
DMDHEU	-	4	238	86,5	34	35,4	81,9
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	1	4	254	98,8	64,1	37,2	75,8
1M	1	3,8	261	116,1	71,3	72,8	74,1
1 MI	1	3,7	236	79,1	69,9	58,6	73,2
2 MI	1	3,5	246	113,9	75,4	72,1	80,1

*Tableau 10 : Récapitulatif des résultats et comparaison avec les méthodes standards de finition (DMDHEU 6%, 1,5% MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 165°C 3min, BTCA 6,5% 180°C 1,5 min indice de blancheur mesuré après lavage)<sup>45</sup>.*

La conclusion qui découle de ce tableau, est que les dérivés hétérocycliques sont aptes à catalyser au même titre que le NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, en surcroît la perte d'élasticité des étoffes est réduite grâce d'une part à un pH de travail moins acide et d'autre part à une homogénéisation de la réticulation, possible par une meilleure diffusion au cœur des fibres du BTCA, dont son accès n'est plus gêné par les liaisons hydrogène intermoléculaires de la cellulose. En effet celles ci sont perturbées par la présence d'imidazole.

Enfin Gillingham<sup>46</sup> a amorcé la possibilité de l'utilisation de la cyanamide en présence d'un donneur de protons comme par exemple le sel de dihydrogénophosphate d'ammonium. La cyclisation du BTCA en anhydride, serait favorisé par la formation préalable d'un ester activé sous forme d'oxy-urée.



*Figure 17 : Catalyse par la cyanamide.*

Les données actuelles ne relatent pas encore d'efficacité en terme de DP et de propriétés mécaniques mais uniquement, que ces molécules autorisent une température inférieure de formation de l'anhydride.



Catalyseur	T° du début de formation anhydride (°C)
Aucun	200
Cyanamide	80
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	160
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	170

Tableau 11 : Température de formation de l'anhydride en fonction de divers catalyseurs.

#### 4.4 Inconvénients des PCA

L'acquisition de l'infroissabilité que ce soit par le DMDHEU, les PCA et autres, modifie l'aspect au toucher et les propriétés mécaniques des étoffes, cependant de manière plus marquée pour les PCA. Les textiles finis par les PCA présentant deux défauts : un jaunissement et une perte d'élasticité.

##### 4.4.1 Jaunissement

Le BTCA est vendu commercialement avec des impuretés responsables d'un léger jaunissement de la solution d'imprégnation, qui se retrouve ultérieurement sur les textiles d'autant plus que la température croît. L'utilisation au niveau industriel du BTCA pur, n'est pas envisageable puisqu'il induit un coût supplémentaire. Comme on a pu le remarquer précédemment, le CTR (non toxique, écologique et bon marché) est réintroduit dans l'ennoblissement, néanmoins il procure une coloration importante du fait de sa dégradation thermique, principalement en acides insaturés (aconitique, itaconique et citraconique)<sup>47,48,49</sup>.

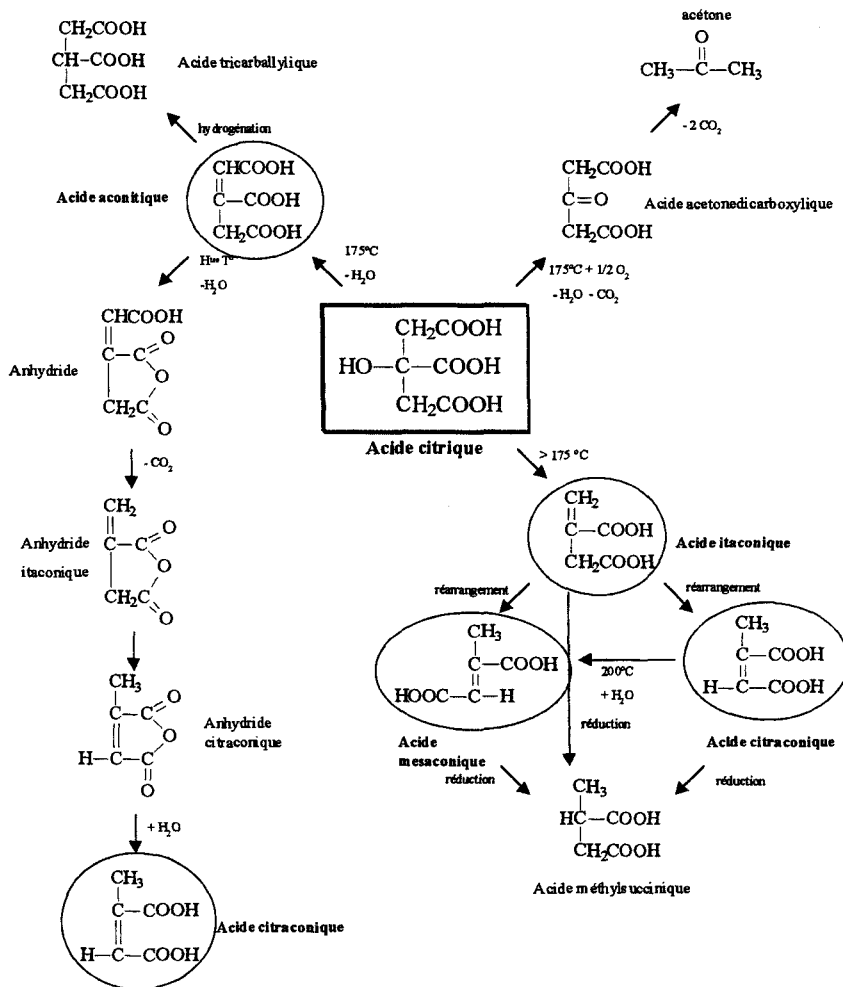
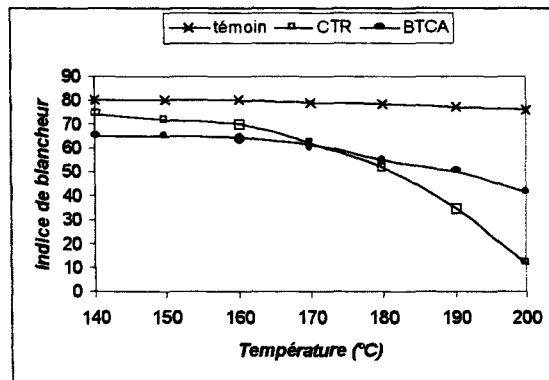


Figure 18 : Dégradation thermique de l'acide citrique<sup>69</sup>.



Graphique 1 : Evolution de l'indice de blancheur en fonction de l'agent réticulant<sup>67</sup>.

Il est à noter que le jaunissement est réversible puisque le simple fait de laisser reposer les textiles sous humidité, inverse partiellement la déshydratation et améliore l'indice de blancheur.

Deux approches sont possibles pour contrecarrer le jaunissement : étherifier la fonction hydroxyle du CTR bloquant ainsi le processus de déshydratation ou jouer avec des additifs capables de fixer l'humidité et favoriser la réaction inverse.

Les agents d'étherification sont généralement des hydroxyalkylamines préférentiellement tertiaires possédant une meilleure efficacité, telle que la triéthanolamine (TEA). Cependant par son caractère basique, elle endommage le catalyseur acide  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  ce qui requière pour allier des valeurs d'angles de recouvrement et d'indice de blancheur convenables, de travailler avec l'amine sous sa forme sel donc avec un mélange  $\text{TEA}_2\text{HCl}^{\text{r}}$ .

Choi<sup>49</sup> a fait la revue et la comparaison des divers additifs :

◆ *Alkanolamine tertiaire* (0,25 moles pour 1 mole CTR)

Les plus courants sont la TEA et la TPA (triisopropylamine). Les indices de blancheur associés à ces substances, sont inférieurs au DMDHEU.

◆ *Acide borique* (0,1 mole/CTR)

Il agit par chélation avec les fonctions carboxyliques et hydroxyles du PCA pour empêcher la création de double liaisons. Les taux de jaunissement sont réduits de manière considérable aux dépens de valeurs de DP et d'angles de recouvrement très bas et une forte perte de résistance car l'acide borique retarde la réticulation et son pH faible accélère la dépolymérisation du coton.

◆ *Polyols*

Plus le nombre d'hydroxyles sur la molécule est élevé, plus l'indice de blancheur est meilleure, par exemple le pentaerythriol est plus efficace que l'éthylène glycol.

◆ *PEG (polyéthylène glycol)*

Comme les polyols ils augmentent le taux d'absorption d'humidité par l'échantillon. Leur masse doit être comprise entre 400 et 600 et un rapport 0,25 mole/CTR est souhaitable pour ne pas avoir la prédominance de la rétention des propriétés

mécaniques sur le DP. Les textiles finis avec ce traitement sont comparables au DMDHEU.

La balance entre l'éthérification et l'ajout de composés absorbeurs d'humidité est du côté de la première méthode si on se place juste après traitement, mais elle s'équilibre quand les étoffes sont exposées pendant 11 jours sous 65% d'humidité<sup>57</sup>.

#### 4.4.2 Propriétés mécaniques

Pour les consommateurs le fait que leur produit est infroissable ne signifie pas qu'il a perdu ses qualités premières de tenue et de longévité, il doit donc conserver une résistance aux forces de rupture, cisaillement et d'abrasion<sup>58</sup>.

Les facteurs responsables de la perte de résistance sont la dépolymérisation du coton en milieu acide et la réticulation.

La proportion relative des deux effets a été quantifiée par Kang<sup>54</sup>, comme ils interviennent simultanément la difficulté résidait à les séparer. Ce qui est chose faite si l'on travaille avec les diacides (exemple l'acide succinique) incapables d'esterifier le coton. Il a démontré qu'un accroissement de la concentration en acide ou l'emploi d'acides de valeurs de  $pK_a$  décroissantes réduisait fortement les propriétés mécaniques. Quant à l'influence de la réticulation, une étape d'hydrolyse par la soude permet d'ôter la fixation. Kang a mesuré les divers forces du textile à différents temps d'hydrolyse et a mis en évidence que plus la durée était importante, plus le regain d'élasticité était meilleur. Néanmoins même pour des temps d'hydrolyse prolongés, les performances de l'étoffe stagnent et restent inférieures à celle du témoin, ce qu'il a imputé à la dépolymérisation. Il en a donc conclu que les effets néfastes de l'infroissabilité peuvent être gommés partiellement par l'hydrolyse car la réticulation est réversible, par contre la dépolymérisation est irréversible.

Une mesure par DDL de la masse molaire du coton après traitement par des acides de  $pK_a$  différent a prouvé que le maintien de l'élasticité passait par des  $M_w$  élevées<sup>55</sup>.

La réduction de la dépolymérisation est effective soit si la température de traitement diminue (160°C) car elle synergise l'activité<sup>56</sup>, il faut donc un nouveau catalyseur travaillant efficacement à basses températures, soit si le pH de la solution d'imprégnation augmente. Mao<sup>57</sup> a relaté l'influence du pH sur le DP et la rétention d'élasticité : pour des valeurs comprises entre 2,2 et 2,8, il obtient un équilibre entre un bon DP et des performances mécaniques appréciables, cependant au delà de pH 2,8 la réticulation est très affectée.

En ce qui concerne la réticulation, Xu<sup>58</sup> en prétraitant le coton par l'hydroxyéthylméthacrylate le coton n'a apporté aucune amélioration. De même que l'application de la finition non pas par le procédé de foulardarge mais pas traitement à la vapeur<sup>59</sup>.

La différence de fonctionnalité (2 hydroxyles pour DMDHI et 4 pour DMDHEU) ou de structure (cyclique ou aliphatique)<sup>60</sup> du PCA ne procure pas une meilleure élasticité de l'étoffe.

Collin<sup>61</sup> s'est intéressé aux effets d'additifs réactifs (glycols, PEG...) ou non réactifs (polyéthylène, polypropylène, polyacrylate). Il a pu observer que chaque additif apporte leurs bienfaits dans la rétention d'un seul type de forces, nonobstant aucun des traitement n'a allié la conservation totale des propriétés mécaniques et un réticulation élevée du textile.

Jusqu'à ce jour, les résultats les plus prometteurs sont le fruit de l'application d'une prétension pendant la phase de finition. Rebenfeld<sup>62</sup> a établi une représentation schématique des fibres.

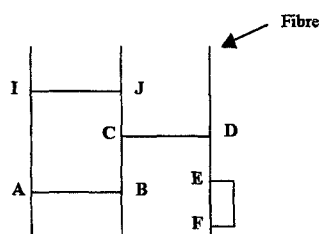


Figure 19 : Représentation schématique de la réticulation de Rebenfeld.

La réticulation intermoléculaire (I), AB, CD) est responsable de l'accroissement des valeurs d'angles de recouvrement. Quant à la réticulation intramoléculaire (EF), elle

est la cause de la perte de résistance. Plus le degré de réticulation grimpe plus la mobilité relative des chaînes chute et elles n'arrivent plus à égaliser la distribution des tensions de chaînes, ce qui provoque en cas de tension au niveau de BC la cassure des fibres. Rebenfeld a prouvé qu'une prétension affecte la réticulation intramoléculaire uniquement alliant ainsi un DP élevé et des propriétés mécaniques conservées.

## V CONCLUSION

Bien que les PCA sont les candidats les plus prometteurs au remplacement du DMDHEU, ils développent néanmoins quelques inconvénients, à savoir :

- ◆ des températures de traitement élevées
- ◆ un jaunissement des étoffes
- ◆ une finition onéreuse
- ◆ une présence de fonctions carboxyliques libres sur l'échantillon provoquant une diminution de l'absorption des colorants anioniques et de ce fait l'ajout d'électrolytes non favorables écologiquement
- ◆ un catalyseur potentiellement toxique.

Ceci a poussé les recherches vers de nouveaux systèmes, encore à l'étude, à base d'azides disulfonyles<sup>63</sup> ou d'acide 2-phosphoro-1,2,3,4-butanetetracarboxylique<sup>68</sup> combinant à la fois l'agent réticulant et le catalyseur au sein d'une même molécule ou encore d'acides dithiosucciniques<sup>64</sup>. Ces derniers sont issus d'une synthèse fastidieuse, et ne génèrent cependant pas d'avancées extraordinaires pour le jaunissement et les angles de recouvrement.

- 1 Petersen H. The chemistry of crease-resist crosslinking agents  
Rev.Prog.Coloration 17 p.7-22 1987
  
- 2 Vigo T.L.  
Textile processing and properties : preparation, dyeing, finishing and performance  
Armsterdam Elsevier Science 1994
  
- 3 Bajaj P. Finishing of textile materials  
J.Appl.Polym.Sci. 83(3) p.637-659 2002
  
- 4 Petersen H. Pai P.S. Reagents for low-formaldehyde finishing of textiles  
Textile Res.J. 51(4) p.282-302 1981
  
- 5 Welch C. Formaldéhyde-free durable press finishes  
Rev.Prog.Coloration 22 p.32-41 1992
  
- 6 Sello S.B. Easy-care finishing of cellulosic and cellulose containing textiles with low or zero formaldehyde crosslinkers  
Journal of the society of dyers and colourists 101 p.99-105 1985
  
- 7 Yang G.C. Wei W. Mc Ilwaine D. Evaluatig glutaraldehyde as a nonformaldehyde durable press finishing agent for cotton fabrics  
Textile Res.J. 70(3) p.230-236 2000
  
- 8 Kottes-Andrews B.A. Blanchard E.J. Reinhardt R.M. Fabric whiteness retention in durable press finishing with citic acid  
Textile Chemist and Colororist American Dyestuff Reporter 25(3) p.52-54 1993
  
- 9 Yang C.Q. Wei W. Mc Ilwaire D.B. Evaluatng glutaraldehyde as a nonformaldehyde durable press finishing agent for cotton fabrics  
Textile Res.J. 70(3) p.230-236 2000
  
- 10 Choi H-M. Kim J-H. Comparaison in nonformaldehyde durable press finishing of cotton with dialdehydes  
Cellulose Chem.Technol. 34 p.557-570 2000
  
- 11 Rowland S.P. Welch C.M. Braman A.F. Gallagher D.M. Introduction of ester crosslinkers into cotton cellulose by a rapid curing process  
Textile Res.J. 37(11) p.933-941 1967
  
- 12 Welch C.M Formaldéhyde-free DP finishing with polycarboxylic acids  
Textile Chemist and Colororist American Dyestuff Reporter 83 p.19-26 1994
  
- 13 Yang C.Q. Wang X. Infrared spectroscopy studies of the cyclic anhydride as the intermediate for the ester crosslinking of cotton cellulose by polycarboxylic acids. II Comparaison of different polycarboxylic acids  
J.Polym.Sci. Part A Polym.Chem. 34 p.1573-1580 1996
  
- 14 Mao Z. Yang C.Q. IR spectroscopy study of cyclic anhydride as intermediate for ester crosslinking of cellulose by polycarboxylic acids. V Comparaison of 1,2,3,4 butanetricaroxylic acid and 1,2,3 propanetricarboxylic acid

- J.Appli.Polym.Sci. 81 p.2142-2150 2001
- 15 Yang C.Q. Wang X. Infrared spectroscopy studies of the cyclic anhydride as the intermediate for the ester crosslinking of cotton cellulose by polycarboxylic acids. III Molecular weight of a crosslinking agent  
J.Polym.Sci. Part A Polym.Chem. 35 p. 557-564 1997
- 16 Gillingham E.L. Lewis D.M. An FTIR study of anhydride formation on heating butane-tetracarboxylic acid in the presence of various catalysts  
Textile Res.J. 69(12) p.949-955 1999
- 17 Yang C.Q. FTIR spectroscopy study of ester crosslinking of cotton cellulose catalyzed by sodium hypophosphite  
Textile Res.J. 71(3) p.201-206 2001
- 18 Trask-Morell B.J. Kottes-Andrews B.A. Graves E.E. Catalyst effects found in thermal and mass spectrometric analyses of polycarboxylic acids used as durable press reactants for cotton.  
J.Appli. Polym. Sci. 43 p.1717-1726 1991
- 19 Gu X. Yang C.Q. FTIR spectroscopy study of the formation of cyclic anhydride intermediates of polycarboxylic acids catalyzed by sodium hypophosphite  
Textile Res.J. 70(1) p.64-70 2000
- 20 Yang C.Q. Gu X. FT-IR and FT-Raman spectroscopy study of the catalysis of ester-crosslinking of cellulose by sodium hypophosphite  
Polym.Mater.Sci.Eng. 80 p.345-346 1999
- 21 Yang C.Q. Infrared spectroscopy studies of the effects of the catalyst on the ester cross-linking of cellulose by Poly(carboxylic acid)  
J.Appli. Polym.Sci. 50 p.2047-2053 1993
- 22 Welch C.M Tetracarboxylic acids as formaldehyde-free durable press finishing agents Part I : catalyst, additives and durability studies  
Textile Res.J. 58(8) p.480-486 1988
- 23 Yang C.Q. Wang X. Formation of cyclic anhydride intermediates and esterification of cotton cellulose by multifunctional carboxylic acids : An infrared spectroscopy study.  
Textile Res.J. 66 (9) p.595-603 1996
- 24 Welch C.M Formaldehyde-free DP finishing with polycarboxylic acids  
Textile Chemist and Colorist American Dyestuff Reporter 83 p.19-26 1994
- 25 Xu W. Li Y. Crosslinking analysis of carboxylic acid durable press finishing of cotton fabrics and strength retention improvement  
Textile Res.J. 70(7) p.588-592 2000
- 26 Yang C.Q. Wang X Evaluating ester crosslinking of cotton fabric by a polycarboxylic acid using acid-base titration  
Textile Res.J. 70(7) p.615-620 2000



- 27 Xu W. Lui W. Li W. Guo W. Two-step durable press treatment of cotton fabric  
Coloration Technology 117 p.352-355 2001
- 28 Yang C.Q. Wang X Kang I-S. Ester crosslinking of cotton fabric by polymeric carboxylic  
acids and citric acid  
Textile Res.J. 67(5) p.334-342 1997
- 29 Wei W. Yang C.Q. Polymeric carboxylic acid and citric acid as a nonformaldehyde DP  
finish  
Textile Chemist and Colororist American Dyestuff Reporter 32(2) p.53-57 2000
- 30 Yang C.Q. Xu L. Li S. Jiang Y. Nonformaldehyde durable press finishing of cotton  
fabrics by combining citric acid with polymers of maleic acid  
Textile Res.J. 68(5) p.457-464 1998
- 31 Yang C.Q. Lu Y. In situ polymerization of maleic acid and itaconic acid and  
crosslinking of cotton fabric  
Textile Res.J. 69(10) p.782-789 1999
- 32 Yang C.Q. Wang X Lu Y. Infrared spectroscopy studies of cyclic anhydrides as  
intermediates for ester crosslinking of cotton cellulose by polycarboxylic acids. IV In  
situ free radical copolymerisation of maleic acid and itaconic acid on cotton  
J.Appli.Polym.Sci. 75 p.327-336 2000
- 33 Mao Z. Yang C.Q. Polymeric multifunctional carboxylic acids as crosslinking agents for  
cotton cellulose : poly(itaconic acid) and in situ polymerization of itaconic acid.  
J.Appli.Polym.Sci. 79 p.319-326 2001
- 34 Bertaniere N.R. King W.D. Welch C.M. Effect of catalyst on the pore structure and  
performance of cotton cellulose crosslinking with butantricarboxylic acid  
Textile Res.J. 64(5) p.247-255 1994
- 35 Mao Z. Yang C.Q. IR spectroscopy study of cyclic anhydride as intermediate for ester  
crosslinking of cotton cellulose by polycarboxylic acids. V Comparaison of 1,2,3,4  
butanetricarboxylic acid and 1,2,3 propanetricarboxylic acid  
J.Appli.Polym.Sci. 81 p.2142-2150 2001
- 36 Trask-Morell B.J. Kottes-Andrews B.A Thermoanalytical ranking of catalysts or use with  
polycarboxylic acids as durable press reactants  
Textile Res.J. 62(3) p.144-150 1992
- 37 Schramm C. Rinderer B. Hypophosphites as catalysts in durable press finishing with  
polycarboxylic acids  
Textile Chemist and Colororist American Dyestuff Reporter p.37-40 2000
- 38 Trask-Morell B.J Choi H-M. Thermal characteristics of unsaturated dicarboxylic acid  
durable press finishing systems  
J.Appli.Polym.Sci. 51 p.769-779 1994
- 39 Morris N.M. Trask-Morell B.J. Kottes-Andrews B.A Safety of sodium hypophosphite  
catalyst under textile finishing conditions

- 
- Textile Chemist and Colororist American Dyestuff Reporter 24(6) p.27-29 1992
- 40 US Environmental protection Agency 1973
- 41 Choi H-M. Welch C.M. Saturated and unsaturated carboxylic acid salts as curing additives for BTCA treatment of cotton  
Textile Chemist and Colororist American Dyestuff Reporter 26(6) p.23-27 1994
- 42 Kottes-Andrews B.A Chloroacetate catalysis of esterification cross-link finishing of cotton fabrics for durable press  
Ind.Eng.Chem.Res. 35 p.2395-2398 1996
- 43 Trask-Morell B.J. Morris N.M. Kottes-Andrews B.A Thermoanalytical and FT-IR characteristics of fabrics finished with BTCA/chloroacetate  
Textile Res.J. 66(10) p.612-621 1996
- 44 Lee E.s. Kim H.J. Durable press finish of cotton/polyester fabrics with 1,2,3,4 butanetetracarboxylic acid and sodium propionate  
J.Appli.Polym.Sci 81 p.654-662 2001
- 45 Choi H-M. Welch C.M. Morris N. Nonphosphorus catalysts for formaldehyde-free DP finishing of cotton with 1,2,2,4-butanetetracarboxylic acid. Part I : Aromatic N-heterocyclic compounds  
Textile Res.J. 63(11) p.650-657 1993
- 46 Gillingham E.L. Lewis D.M. An FTIR study of anhydride formation on heating butane-tetracarboxylic acid in the presence of various catalysts.  
Textile Res.J. 69 (12) p.946-955 1999
- 47 Lu Y. yang C.Q. Fabric yellowing caused by citric acid as a crosslinking agent for cotton.  
Textile Res.J. 69(9) p.685-690 1999
- 48 Schramm C. Rinderer B. Multifunctional carboxylic acids in DP finishing with BTCA and CA.  
Textile Chemist and Colororist American Dyestuff Reporter 32(4) p.50-54 2000
- 49 Choi H-M. nonionic and cationic curing additives which improve the whiteness of citric acid treated cotton.  
Textile Chemist and Colororist American Dyestuff Reporter 25 p.19-24 1993
- 50 Bouchard Merritt Kirk R.E.  
Encyclopedia of chemical technology 6 p.150-178 1982
- 51 Kottes-Andrews B.A Blanchard E.J. Reinhardt R.M. Fabric Whiteness retention durable press finishing with citric acid  
Textile Chemist and Colororist American Dyestuff Reporter 25(3) p.52-54 1993
- 52 Welch C.M. Peters J.G. Additives for improved whiteness and DP performance with citric acid finishing.  
Textile Chemist and Colororist American Dyestuff Reporter 32(11) p.37-46 2000
-

- 53 Yang C.Q. Qian L. Lickfield G.C. Mechanical strength of durable press finished cotton fabric. Part IV : Abrasion resistance.  
Textile Res.J. 71(6) p.543-548 2001
- 54 Kang I-S. Yang C.Q. Wei W. Mechanical strength of durable press finished cotton fabric. Part I : Effects of acid degradation and crosslinking of cellulose by polycarboxylic acids.  
Textile Res.J. 68(11) p.865-870 1998
- 55 Yang C.Q. Wei W. Lickfield G.C. Mechanical strength of durable press finished cotton fabric. Part III : Change in cellulose molecular weight.  
Textile Res.J. 70(10) p.910-915 2000
- 56 Xu W. Li Y. Cotton fabric strength loss from treatment with polycarboxylic acids for durable press performance.  
Textile Res.J. 70(11) p.657-961 2000
- 57 Yang C.Q. Mao Z. Lickfield G.C. Ester crosslinking of cotton cellulose by polycarboxylic acids : pH-dependency.  
Textile Chemist and Colororist American Dyestuff Reporter 32(11) p.43-46 2000
- 58 Xu W. Shyr T-W. Durable press finishing of cotton fabrics by polycarboxylic acids after graft copolymerization with hydroxyethylmethacrylate.  
Textile Res.J. 70(1) p.8-10 2000
- 59 Chen J-C. Yao W-H. Chen C-H. Chen C-C. Crosslinking cotton cellulose with a high pressure process.  
Textile Res.J. 71(12) p.1063-1067 2001
- 60 Yang C.Q. Wei W. Lickfield G.C. Mechanical strength of durable press finished cotton fabric. Part II : Comparaison of crosslinking agents with different molecular structure and reactivity.  
Textile Res.J. 70(2) p.143-147 2000
- 61 Kottes-Andrews B.A Collin B.J. Finishing additives in treatments of cotton fabrics for durable press with polycarboxylic acids.  
Ind.Eng.Chem.Res. 31 p.1981-1984 1992
- 62 Xu W. Li Y. Crosslinking analysis of polycarboxylic acide durable press finishing of cotton fabrics and strength retention improvement.  
Textile Res.J. 70(7) p.588-592 2000
- 63 Baker D.A. East G.C. Mukhopadhyay S.K. Synthesis and characterization of some disulfonyl azides as potential crosslinking agents for textile fibers.  
J.Appli.Polym.Sci. 79 p.1092-1100 2001
- 64 Lewis D.M. Voncina B. Durable press finishing of cotton with polycarboxylic acids. II. Ester crosslinking of cotton with dithiosuccinic acid derivative of S-triazine.  
J.Appli.Polym.Sci. 66 p.171-177 1997

## CHAPITRE 5 : Les textiles imprégnés et leur rôle prépondérant dans la lutte antipaludéenne.

### I INTRODUCTION

La fonction première d'une étoffe textile est de jouer un rôle de protection : protection vis à vis des intempéries et du froid, cas des vêtements ou vis à vis des agressions physiques (usure mécanique, lumière), cas des surfaces textiles dans l'ameublement. Par extension de nombreux textiles qualifiés de techniques, assurent une protection encore plus fonctionnelle, par exemple contre le feu, les environnements agressifs sur le plan physique, chimique ou bactériologique. Un nouveau concept apparu à la fin des années quatre vingt, de « textiles intelligents » vise aujourd'hui à propulser le textile d'un rôle passif à un rôle actif. Ces étoffes ont tout d'abord été pensées et conçues dans les laboratoires puis ont trouvé leurs premières applications commerciales dans différents domaines techniques tels que les vêtements parfumés et antimoustiques, les bioactifs, les régulateurs de températures, les massants, les respirants... .

### II GENERALITES

Le développement du textile depuis un siècle, s'est réalisé grâce aux progrès de la chimie marquant différentes ruptures technologiques. Le passage des fibres naturelles (coton, laine, soie) aux fibres artificielles (rayonne, viscose, acétate) puis aux fibres synthétiques (nylon, polyester...) a été rendu nécessaire pour satisfaire aux besoins croissants et a été possible grâce aux avancées dans les procédés de mise en œuvre, puis aux progrès de la synthèse des macromolécules. La chimie des colorants et des traitements de finissage a par ses évolutions technologiques, permis d'offrir aux consommateurs la palette de produits textiles, qui répond à leur demande.

La chimie macromoléculaire (contrôle des fonctions organiques des fibres, organisation spatiale des molécules) confère aux fibres des performances telles que par exemple :

- ◆ le caractère hydrophile/hydrophobe pour les vêtements imperméables et anti-tâches, ceci grâce aux groupements fluorés (exemple le Téflon), dont la stabilité des liaisons chimiques entraîne des énergies de surface et des tensions superficielles élevées empêchant le mouillage des fibres.
- ◆ la résistance mécanique en traction (gants anticoupures, combinaisons d'escrime) obtenue par les fibres para-aramides (Kevlar) dont les chaînes macromoléculaires s'orientent dans le même axe lors du filage.
- ◆ la thermostabilité en atmosphère oxydante ou neutre (vestes de pompiers ou de pilotes de F1) due à des fibres thermostables de polyamide-imide (Kermel).

La chimie minérale quant à elle, fournit des additifs lors du process de production des fils (filage ou filature) ou des traitements de finissage (ennoblissement). Ainsi le noir de carbone ou les oxydes d'étain ou de chrome apportent des propriétés de conduction, les zéolithes elles, des propriétés antibactériennes.

### III TEXTILES DITS « INTELLIGENTS »

Pour faire face à sa période de crise, l'industrie textile s'est lancée dans les textiles aux fonctions particulières, qui aujourd'hui prennent de plus en plus d'essor<sup>11</sup>. Les plus en vogue sont les textiles à vocation thérapeutique, les UV bloquants, les thermorégulants et les bioactifs. Les premiers sont en fait un aboutissement qui demande encore beaucoup de recherches. Une ébauche est un collant de la société Kunert, qui évite l'allergie en libérant une crème à base d'aloé vera lorsque le collant atteint la température du corps.

#### 3.1 Les UV bloquants.

La protection UV est produite de deux façons, la première par un travail au niveau de la texture des tissus, la deuxième par l'inclusion de bloqueurs d'UV dans le polymère. Ces bloqueurs sont soit des particules de céramiques ou des pigments absorbant et/ou réfléchissant les UV, soit des sels métalliques ou des piègeurs organiques transformant l'énergie en calories.

On peut citer la fibre viscosse Erker Sun d'Akzo d'une firme allemande, qui procure un indice de protection de 30, mais également un tissu de la société australienne Calom, qui avertit le consommateur d'une exposition trop prolongée au soleil, en changeant de couleur.

### 3.2 Les thermorégulants

La technologie fait appel à des matériaux microthermiques : les PCM (matériaux à changements de phase) contenus dans des microcapsules, capables d'absorber, d'emmagasiner, de répartir et de restituer des quantités de chaleur, sans changement significatif de température mais simplement d'état. L'excès de chaleur dégagée par le corps est absorbé par le matériau, qui lorsque la température du corps arrive à un niveau inférieur à la couche du matériau, la restitue. Les principaux PCM sont des paraffines, des sels d'hydrate ou des polymères cristallins.

Les premiers brevets relatifs à ces tissus thermorégulants viennent de la NASA, en 1981, pour la protection de composants électroniques contre la chaleur du soleil dans l'espace. En 1985, Outlast rachète la licence pour des applications dans le bâtiment, mais il faut attendre 1995 pour le domaine textile (vestes produites par Damart-Despature).

Cependant ces vêtements thermorégulants sont limités par le rendement énergie absorbée/restituée par rapport à la quantité de PCM. Les recherches actuelles visent à produire un effet perçu plus prolongé et un différentiel de température plus important.

### 3.3 Les absorbeurs de mauvaises odeurs

Le dégagement de mauvaises odeurs des textiles est due à la prolifération de bactéries, qui y trouvent toutes les conditions propices à leur évolution (nutriments,

oxygène, azote venant des sécrétions...). Par conséquent la réduction des odeurs passe par l'élimination des bactéries incriminées. Payne<sup>12</sup> a imprégné des étoffes par le PHMB [poly(hexaméthylène biguamide hydrochlorure)] connu comme antibactérien. Il a obtenu un maintien de la population bactérienne procurant ainsi une réduction des odeurs par rapport au témoin.

### 3.4 Les bioactifs

#### 3.4.1 Généralités

Les fibres à activité biologique luttent contre la prolifération des bactéries (bactériostatique) et non contre leur éradication totale (bactéricide), car certaines bactéries sont essentielles à l'équilibre biologique de l'épiderme. Plusieurs méthodes de préparation de ces fibres ont été mises au point telles que le traitement des polymères en masse ou traitement des surfaces (imprégnation du bioactif, apprêtage, greffage, encapsulation).

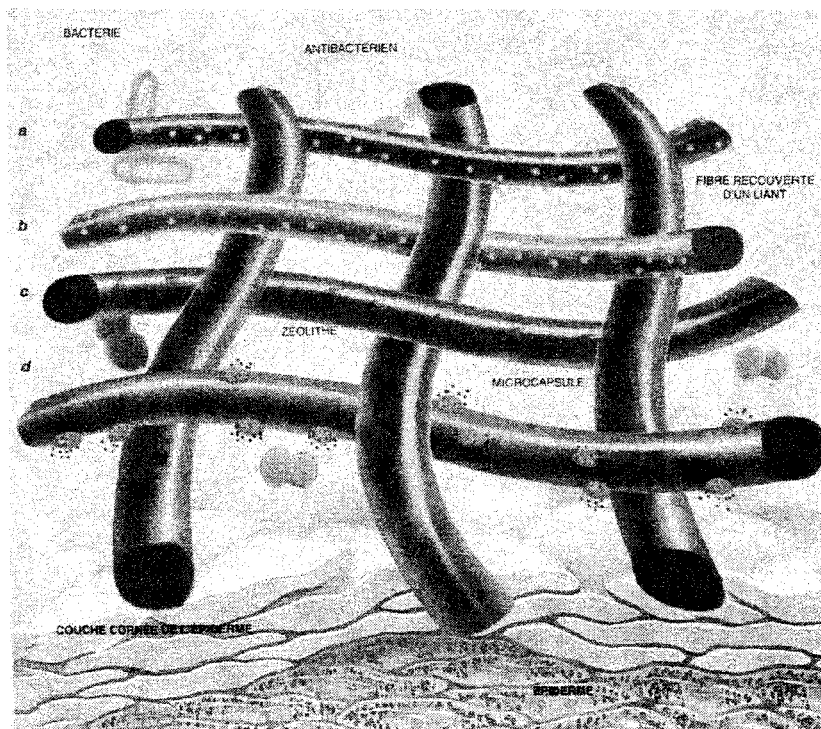


Figure 1 : Les différents procédés pour rendre une fibre bioactive<sup>13</sup>.

On peut tremper ou pulvériser le textile d'une solution contenant l'antibactérien, lequel adhère aux fibres (a). Toutefois l'adhérence est médiocre et la substance

antimicrobienne ne résiste pas au lavage, cette méthode convient pour les textiles à usage unique. Une amélioration peut-être obtenue par l'apprêtage, consistant à recouvrir les fibres d'un liant puis d'ajouter l'antibactérien (b). Le liant sert de « colle » de sorte que l'adhésion est meilleure et que le textile ainsi traité, supporte plusieurs lavages. Cependant les apprêts ne permettent pas une uniformité de l'application de l'agent et détériorent les propriétés, au toucher, de l'étoffe.

Marque	Producteur	Propriétés	Nature de l'additif
Sanitized	Sanitized/Clariant	Antibactérien Antifongique	Formulation organique
Bio-Pruf	Röhm-Haas Morton Int.	Antibactérien Antifongique	Additifs organiques à base d'arsenic
Aegis Microbe Shield	Aegis	Antibactérien Antifongique	Silane ammonium quaternaire
Preventol	Bayer	Antibactérien Antifongique	o-phényl phénol
Tinosan	Ciba	Antibactérien	Ether phénolique
Microfree	DuPont	Antibactérien	Poudre inorganique
Actigard	Sanitized	Antiacarien	Dérivé perméthrine
Profylak 14 et Profyl SK 17	Microstop/Breyner	Antiacarien	Pyrèthre naturelle

*Tableau 1 : Quelques exemples d'apprêts bioactifs<sup>9</sup>.*

Un exemple de ces produits<sup>14</sup>, étudie la durabilité aux lavages de chaussettes antimicrobiennes. Sans traitement le nombre de bactéries croît exponentiellement avec le nombre de lavages, par contre l'échantillon traité même après 25 lavages, ne supprime pas la contamination microbienne mais maintient sa concentration à de faibles taux.

Une autre méthode (traitement du polymère en masse) consiste à incorporer l'agent actif directement dans le polymère porté à haute température, puis ce dernier est filé (c). ce procédé ne peut s'appliquer évidemment qu'aux fibres synthétiques et artificielles et nécessite la compatibilité de l'antibactérien avec la matière à filer et avec le processus de filage (dissolution dans un solvant organique, résistance à des températures élevées...). Contrairement aux apprêts où la substance est retenue en surface, ici elle est piégée au



cœur des filaments ce qui implique qu'elle devra se retrouver en surface pour pouvoir être active, soit par usure des fibres (abrasion) soit par migration lente à travers ces dernières. La tenue de ces produits aux lavages est améliorée.

Marque	Producteur	Nature du polymère	Nature de l'additif
Bolfur	Unitika	Polyester	Sulfate de cuivre
R-Stat	R-Stat	Polyester, polyamide	Sulfate de cuivre
Thunderon	Nihon Sanmo Dyeing	Acrylique verre, polyamide	Sulfure de cuivre
Rhovyl AS	Rhovyl	Chlorofibre	Triclosan
Amicor	Acordis	Acrylique	Triclosan
Amicor Plus	Acordis	Acrylique	Triclosan + Tolaftate
Silfresh	Novacata	Acétate	Triclosan
Microsafe AM	Hoechst-Celanese	Acétate	Microban B
Bactekiller	Kanebo	Polyester	Zéolite + ions métalliques
Liverfresh N	Kanebo	Polyamide	
Liverfresh A	Kanebo	Acrylique	
Lufnen VA	Kanebo	Modacrylique	
SA 30	Kuraray	Polyester	Céramique + ions métalliques
Bolfur	Unitika	Polyester	Sulfure de cuivre
Asota AM	Asota	Polyoléfine	Additif Sanitized
Chitopoly	Fuji-Spinning	Polynosique	Chitosane

Tableau 2 : Exemples de fibres bioactives à propriétés antibactériennes et/ou antifongiques<sup>o</sup>.

Trois additifs sont couramment employés :

- ◆ le sulfate de cuivre

La fibre est recouverte d'une couche de sulfure de cuivre de 0,2 µm lié chimiquement à la fibre (cas de R-Stat) et agit par libération d'ions cuivre qui viennent se combiner aux groupes thiols des membranes des cellules et empêchent ainsi leur prolifération.

- ◆ le triclosan (2,4,4)-trichloro-2-hydroxydiphényléther

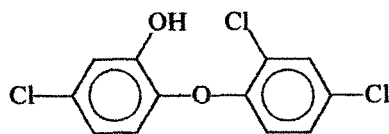
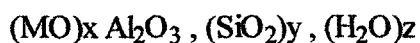


Figure 2 : Formule chimique du triclosan.

Il est incorporé dans le polymère et agit par diffusion. Actuellement des résistances à cet agent apparaissent.

#### ◆ les zéolithes

Ce sont des solides minéraux à base d'alumino-silicates alcalins liés à des ions argent et cuivre ou argent et zinc, de formule :



Avec  $M$  = ions métalliques  $x$ ,  $y$  et  $z$  égaux respectivement à la proportion d'oxyde métallique, de silice et d'eau.

Elles sont sillonnées de nombreux petits canaux qui généralement contiennent de l'eau. Après déshydratation, les canaux peuvent à nouveau être remplis par l'eau ou d'autres molécules compatibles avec les pores de zéolithes.

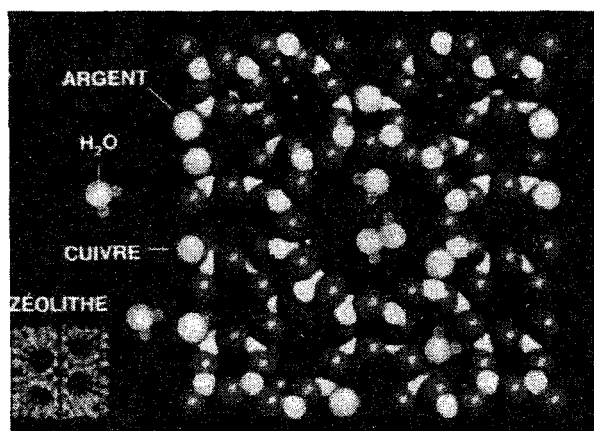


Figure 3 : Représentation schématique d'une zéolithe<sup>27</sup>.

Elles sont non toxiques et ne procurent pas de résistance. Les zéolithes possèdent deux modes d'action distincts, l'un par les ions métalliques, l'autre par le dégagement d'eau oxygénée.

#### ◆ 1<sup>er</sup> processus : ions métalliques

Ils se détachent des cristaux et migrent au contact de la peau, où ils agissent comme le sulfate de cuivre.

◆ 2<sup>ème</sup> processus : eau oxygénée

La combinaison de l'eau et de l'oxygène (venant des microélectrolytes de l'eau), libère de l'eau oxygénée, qui diffuse partout dans les fibres et oxyde et détruit les membranes des bactéries.

Un exemple de produit commercialisé est le slip Hygiaplus de Mayipêche.

Les deux dernières techniques (d) sont la microencapsulation et le greffage de l'agent antibactérien.

### 3.4.2 La microencapsulation

L'objectif de l'encapsulation est de confiner des substances actives au sein d'un matériau macromoléculaire,

◆ soit pour les protéger du milieu extérieur en les immobilisant à l'intérieur sans possibilité de relargage.

◆ soit pour les libérer de manière contrôlée, qui consiste à relâcher le principe actif (PA) de façon prolongée au cours du temps. Ce mécanisme dépend de l'affinité du PA pour le milieu extérieur et de la perméabilité plus ou moins importante de la membrane de la particule.

◆ soit pour les libérer de manière déclenchée qui se produit par rupture mécanique ou par variation d'un paramètre extérieur (température, pH, pression...).

Les premiers brevets relatifs à l'encapsulation datent des années cinquante, mais il faut attendre les années soixante pour la concrétisation de cette technique : elle a permis la fabrication du papier autocopiant (papier carbone) dont l'encre microencapsulée à la surface, se libère par pression.

### 3.4.2.1 Matériau macromoléculaire utilisé

Les polymères peuvent être synthétiques (généralement des copolymères acryliques et méthacryliques) ou naturels (dérivés de cellulose, albumine, protéine, polyallyloxyanoacrylate...).

### 3.4.2.2 Particule encapsulante

Particule	Structure	Taille	PA	Fabrication	Mécanisme
Nanosphères Microsphères	Particules sphériques pleines et matricielles	< 1µm qq µm à mm	Hydrophile et/ou lipophile	Célfication, coacervation, polymérisation en émulsion, perlage, nébulisation-séchage	Encapsulation
Nanocapsules Microcapsules	Particules sphériques creuses à un ou plusieurs cœurs dont la membrane est plus ou moins épaisse	< 1µm qq µm à mm	Hydrophile et/ou lipophile	Coacervation, polymérisation interfaciale, nébulisation-séchage, nébulisation-enrobage	Encapsulation
Liposomes ou vésicules	Particules sphériques flexibles constituées d'une ou plusieurs couches d'amphiphiles	10 nm à qq µm	Hydrophile et lipophile	Solution lamellaire d'amphiphiles cisailés	Encapsulation
Filaments	Cœurs cylindriques contenant le PA et enrobés de polymère protecteur	$\varnothing_{inc} = 200 \mu m$ $\varnothing_{ext} = 400 \mu m$	Hydrophile et lipophile	Co-extrusion	Encapsulation
Nanoéponges Microéponges	Particules formées d'un réseau aléatoire de canaux	50 nm à 200 µm	Hydrophile et lipophile	Naturel	Absorption en surface
Cyclodextrines	Molécules cage	Taille cavité	Lipophile	Naturel	Composés d'inclusion

Tableau 3 : Caractéristiques des particules encapsulantes<sup>5</sup>.

### 3.4.2.3 Fabrication

Nous n'allons pas détailler les différents procédés de fabrication, qui ne font pas l'objet de notre étude. Nous pouvons illustrer en tant qu'exemple, les deux principaux procédés physico-chimiques, que sont la coacervation et la polymérisation interfaciale.

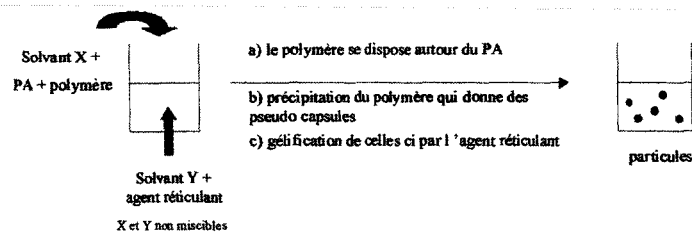


Figure 4 : Principe de la coacervation.

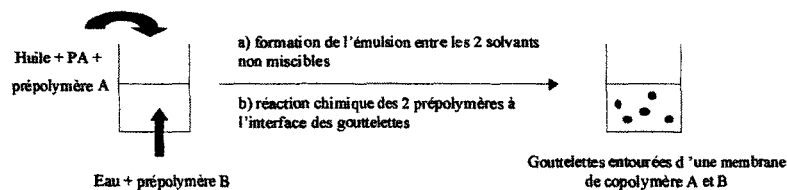


Figure 5 : Principe de la polymérisation interfaciale.

### 3.4.2.4 Application de la microencapsulation dans le domaine textile

Cette technique est la base pour les vêtements parfumés, les bioactifs où elle permet une libération contrôlée mais également pour les thermochromes et les thermorégulants où ici sa fonction est de protéger l'agent actif sensible à la pollution extérieure.

La mise en œuvre utilise les procédés traditionnels réalisant l'incorporation de charges au textile, tels que par exemple, par l'incorporation des microcapsules lors du filage ou par fixation par vaporisation, foulardage ou enduction.

La limite actuelle de cette méthode est la faible durabilité aux lavages et au repassage.

### 3.4.3 Le greffage

Il crée une liaison solide entre les fibres et le principe actif, procurant une longévité de l'activité. On peut avoir un greffage radiochimique ou chimique.

### 3.4.3.1 Greffage radiochimique

Connu depuis quinze ans, il est encore aujourd'hui utilisé de manière marginale du fait du coût d'investissement (15 à 20 millions de francs) supplémentaire par rapport à une ligne d'ennoblissement classique. Néanmoins il offre en contrepartie, une économie d'énergie et de matière et n'est pas demandeur de solvant.

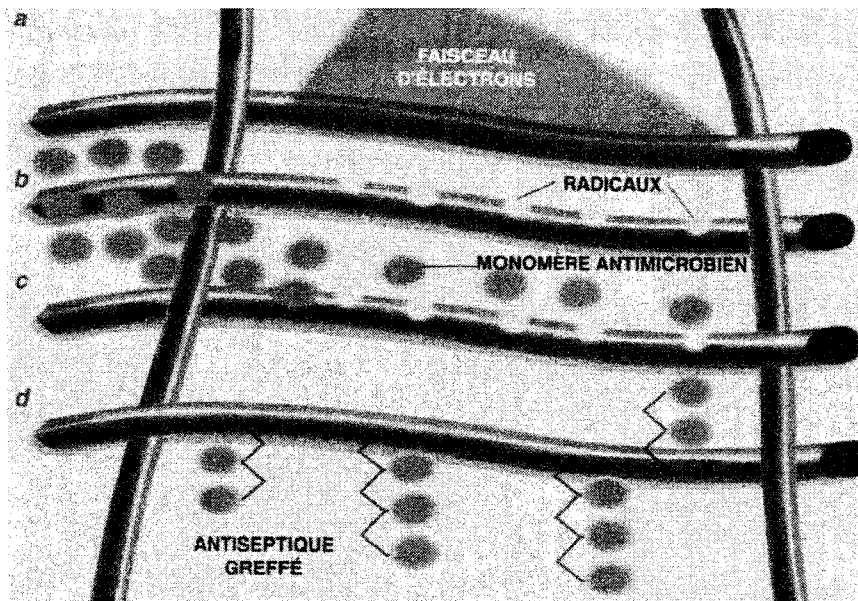


Figure 6 : Principe du greffage radiochimique<sup>3</sup>.

Le mécanisme réactionnel se décompose en plusieurs étapes :

- 1) l'activation : les fibres sont bombardées par le faisceau d'électrons de sorte à casser certaines de ses liaisons covalentes et à forger des sites radicalaires très réactifs (a et b).
- 2) le textile activé est exposé à un bain contenant les monomères, par exemple antibactériens. Ces derniers se lient aux sites radicalaires (c).
- 3) à partir des fibres, les monomères polymérisent et développent ainsi la croissance de la chaîne macromoléculaire active qui est solidement ancrée (d).

### 3.4.3.2 Greffage chimique

L'agent antibactérien est maintenu sur le textile soit à l'aide d'un liant, servant de pont ionique entre le textile et le produit, soit par réaction directe avec les fibres.

Les molécules actives les plus courantes, sont chargées (organométalliques, phénols, organosilanes, sels métalliques, sels d'ammonium quaternaires...), par conséquent leur attache possible avec la fibre est une attraction électrostatique. Le principe consiste à apporter un groupement fonctionnel chargé sur le textile soit par modification des macromolécules, soit par l'intermédiaire d'un liant.

Les colorants acides peuvent jouer ce rôle. En effet lors de l'étape de teinture, les fibres contiennent ces colorants qui par leur groupement sulfonates ioniques vont chélater les groupes cationiques des sels d'ammonium quaternaires<sup>16</sup>.

Par réaction de couplage des fonctions hydroxyles de la cellulose et de l'anhydride succinique, le textile présente des fonctions carboxylates améliorant l'absorption des sels métalliques antibactériens tels que le sulfate de zinc ou de cuivre<sup>17</sup>.

Lee et ses collaborateurs<sup>18</sup> ont quant à eux, traité du coton en milieu alcalin par du disulfide de carbone, pour arriver à un coton xanthate de formule :  $\text{coton-O-C(=S)-S}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$ . Dans une deuxième étape, la fixation de l'agent antimicrobien (le metronidazol Mz) se réalise à l'aide de l'ion cuivre, qui relie d'un côté la fibre et de l'autre le Mz.

La coopération entre les biochimistes de l'ITECH (Institut textile et chimique) et les chimistes du laboratoire de catalyse et synthèse organique de Lyon<sup>19</sup> a permis l'obtention d'un produit (en cours de développement sur des machines industrielles) possédant des conditions de mise en œuvre classiques pour l'industrie textile et des activités bactériostatiques résistantes au lavage. Ceci leur a été possible en optimisant la nature du groupement fonctionnel faisant la liaison principe actif/fibre, la longueur de la chaîne du liant, le taux et l'homogénéité du greffage.

La kératine (K) principal constituant de la laine, génère le greffage covalent d'agent actif, ceci à partir de la laine prétraitée par du bisulfite de sodium (réaction 1), ou alors directement par le pont disulfure du groupe cystéine de la kératine (réaction 2)<sup>20</sup>.

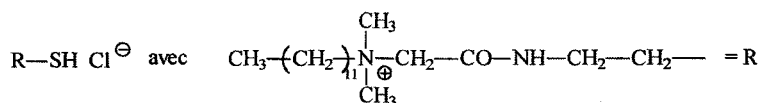


Figure 7 : Formule chimique de l'agent antibactérien.



Figure 8 : Réaction 1

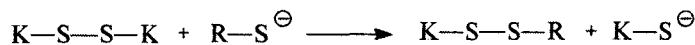


Figure 9 : Réaction 2

Les procédés rendant le coton infroissable requièrent des molécules capables de réticuler les fibres (DMDHEU, acides polycarboxyliques), les chercheurs s'en sont servis également pour maintenir l'antibactérien.

Sun et son équipe<sup>21</sup> ont synthétisé un dérivé combinant à la fois la structure chimique du DMDHEU (pour arrimer le produit sur le textile) et la structure de l'hydantoïne (fournissant l'activité bactériostatique) : le DMDMH (diméthylol-5,5-diméthylhydantoïne).

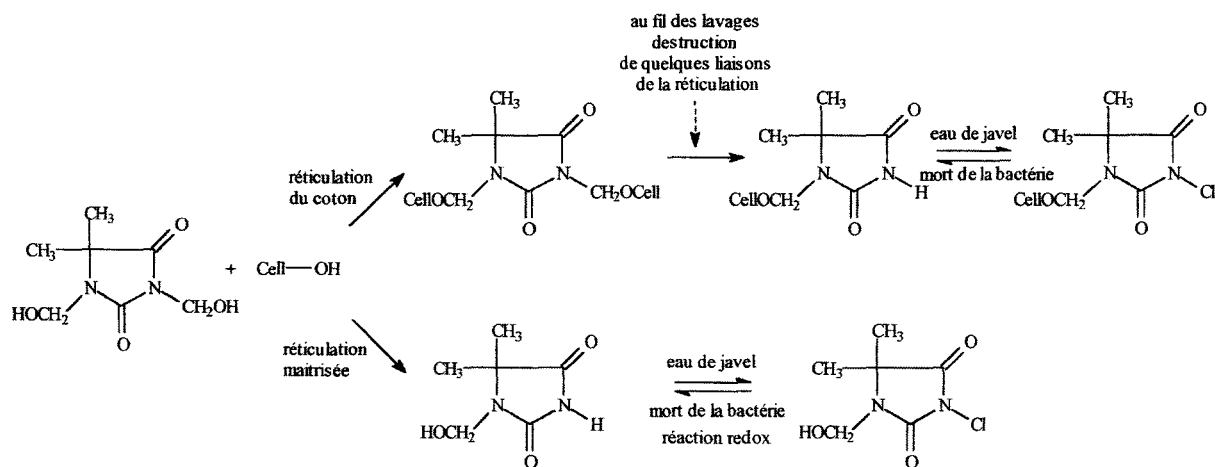


Figure 10 : Réaction de greffage et d'action du DMDMH.

Un tel produit est régénérable par simple traitement à l'eau de javel.

Le chitosane polymère naturel, possède des propriétés antimicrobiennes et est fixé sur les fibres soit à l'aide du DMDHEU<sup>22</sup>, soit par l'intermédiaire d'un polyacide



(l'acide citrique)<sup>23</sup>, avec lequel il réagit par estérification avec ses fonctions hydroxyles ou amines ou par attraction inter ioniques. Enfin le greffage du chitosane/textile se produit directement si on le modifie préalablement. Le chitosane brut est d'abord désacétylé totalement puis par l'action du nitrite de sodium, on observe la dépolymérisation du chitosane en chito-oligosaccharide, composé avec des groupements aldéhydes terminaux capables de créer une liaison covalente avec la cellulose<sup>24</sup>.

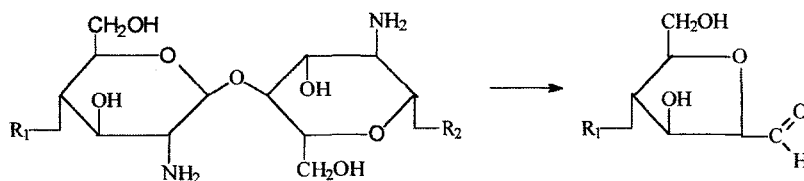


Figure 11 : Dépolymérisation du chitosane.

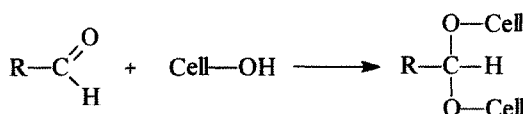


Figure 12 : Réaction avec la cellulose.

### 3.5 Les antimoustiques

Les industriels ont rodé leur technique sur les textiles antimicrobiens et veulent aujourd'hui, l'étendre à des vêtements antimoustiques, puisque deux grands marchés s'ouvrent à eux : les régions où sévit le paludisme et les régions méditerranéennes où les moustiques sont perçus comme une source d'inconfort.

Pour l'instant une firme japonaise Kanebo a travaillé sur l'introduction d'insecticide microencapsulé dans des fibres creuses de polyester. Quant à l'armée française elle bénéficie de Moskitul® de la société Billon Technic qui consiste en un greffage physico-chimique de deltaméthrine sur les fibres. Le grand public doit encore se contenter de nombreuses lotions antimoustiques, car les vêtements protecteurs n'ont pas encore acquis une grande fiabilité.

L'étude détaillée des textiles antimoustiques est développée dans le sixième paragraphe.

## IV LES MOLECULES ANTIMOUSTIQUES

### 4.1 Les répulsifs

L'application de répulsifs consiste à éloigner les moustiques pour empêcher la piqûre. Etant basée sur la volatilité des répulsifs, elle ne protège qu'une petite sphère autour de la zone d'application, par exemple la présence de répulsifs sur les bras n'apporte aucune protection pour le reste du corps. De plus, la durée d'activité, dans le meilleur cas est de 8 heures (dû à l'absorption par le corps ou la disparition du répulsif, par l'abrasion, la chaleur, l'humidité...). Ceci implique une réimprégnation pour maintenir l'efficacité. Vu la nature lipophile de ces produits, l'absorption par la peau est facilitée et par conséquent, par phénomène d'accumulation peut entraîner des réactions allergiques ou une toxicité pour l'homme, en cas d'usage intensif.

Il en découle qu'il s'agit plus d'une prévention ponctuelle que d'une prévention quotidienne pour la population locale. Une solution serait l'imprégnation de textiles par les répulsifs qui diminuerait les risques allergiques. Néanmoins cette voie est abandonnée au profit des insecticides, en effet, une étude<sup>25</sup> démontre une persistance du répulsif (ici le DEET) pendant 7 semaines (exposé dans un laboratoire) contre deux jours, quand le textile est confronté à des conditions de terrain.

#### 4.1.1 Application simultanée de répulsif cutané et de vêtements imprégnés d'insecticide

En 1984, Schreck et ses collaborateurs<sup>26</sup> ont combiné l'application de répulsif sur la peau avec le port de vêtements imprégnés d'insecticides et ont mis à jour une technique aboutissant à 100 % de protection, pourcentage jamais atteint par l'une des deux méthodes employées seules. En effet la présence simultanée des deux substances a l'avantage de procurer une complémentarité d'action entre elles et d'allier à la fois l'effet répulsif et insecticide.

Afin que le moustique subisse les effets de l'insecticide, à savoir l'effet « Knock-Down » (KD), permettant un affaiblissement de l'insecte ou la mortalité (MF) (termes

définis dans le chapitre 9), il faut qu'il entre en contact avec le textile. Toutefois, il y a une forte probabilité pour que le moustique par commodité, se pose sur les parties du corps non vêtues et non protégées et ainsi piquent et n'ingèrent pas d'insecticide. D'où l'idée d'enduire ces parties avec un répulsif. Ce dernier altère le système de repérage de l'insecte et dévie son vol de la cible. Ici l'insectifuge va agir à deux niveaux, le premier en repoussant les moustiques (donc pas de piqûres), le deuxième en les détournant des zones du corps non vêtues mais enduites vers celles recouvertes du textile imprégné et ainsi permettre l'empoisonnement du moustique par l'insecticide.

Cette utilisation concomitante a fait l'objet de nombreuses études avec différents répulsifs<sup>27,28</sup>. Dans toutes les expériences l'insecticide appliqué est la perméthrine (à la fois insecticide et irritante) à raison de 1,25 g/m<sup>2</sup>, le répulsif est la formulation développée par 3M pour l'armée américaine. On peut constater dans un premier cas, que 14 heures après l'imprégnation du répulsif (expositions aux moustiques de 20 minutes toutes les 2 heures), la combinaison offre 80 % de protection contre 54 % pour le répulsif seul et dans le deuxième cas, qu'une exposition de 3 heures consécutives, dans des conditions où le taux de piqûres est élevé, altère l'efficacité de tous les systèmes sauf celui de l'association.

Test	% de protection
Vêtement non imprégné / pas de répulsif	0
Vêtement imprégné / pas de répulsif	57
Vêtement non imprégné / répulsif	89
Vêtement imprégné / répulsif	100

Tableau 4 : Résultats obtenus par Sholdt<sup>28</sup>.

Egalement au-delà de 8 heures dans les mêmes conditions, alors qu'un témoin (vêtement non imprégné/ pas de répulsif) donne 1188 piqûres/heure, l'utilisation simultanée n'en laisse qu'une par heure<sup>32</sup>.

Carnevale<sup>29</sup> présente cinq études démontrant la réelle avancée de cette utilisation simultanée de vêtements imprégnés et d'application cutanée de répulsif, par exemple dans un parc national en Floride, où le taux de piqûres d'Aèdes peut atteindre plus d'un millier par jour, un treillis recouvert de perméthrine (1,25 g/m<sup>2</sup>) associé au répulsif commercial dit de longue durée (35 à 44 %) confère une protection de 99,9%.

Enfin, cette association est également efficace contre d'autres nuisibles<sup>30</sup>.

#### 4.1.2 Les différents répulsifs

Si les noms de marques de répulsifs se multiplient et changent chaque année, le nombre de principes actifs, qui entrent dans leur composition est restreint.

Les caractéristiques que doit posséder le répulsif idéal sont résumées dans le tableau suivant:

Propriétés
* large spectre d'activité
* non irritant, sans odeur, non gras sur la peau
* durée d'action supérieure à 8 heures
* absorption par la peau faible
* résistant à l'abrasion
* bon degré de volatilité
* maintien d'une bonne concentration en phase vapeur assez longue, en fait il faut que sa température d'ébullition soit comprise entre 230 et 260 °C (à pression atmosphérique), autrement une température inférieure procure une vaporisation trop rapide donc une faible durée d'action et à l'inverse une température plus élevée ne permet pas une vaporisation suffisante pour créer un environnement répulsif.

Tableau 5: Caractéristiques du répulsif idéal<sup>31</sup>.

Nous allons passer en revue les diverses familles de répulsifs avec leurs avantages et inconvénients. A noter qu'aucun d'entre eux ne répond à toutes les exigences citées précédemment.

Avant la deuxième guerre mondiale, il existait quatre grandes familles :

**4.1.2.1 Les naturels : citronnelle, Quwenling, lemon leaves, peppermint lavender...**

Le « Quwenling » produit chinois, est un dérivé d'extraits d'eucalyptus d'activité comparable ou légèrement inférieure à celle du DEET.

La plus connue et la plus active est l'huile de citronnelle dont les propriétés anti-moustiques ont été découvertes en 1901. Sa grande volatilité lui permet une large sphère d'activité mais une durée très faible de l'ordre de 40 minutes. Depuis des études visant à déterminer sa composition, ont mis à jour que l'huile de citronnelle renfermait plus de 70 molécules différentes (ces dernières prises une à une n'ont aucune activité) mais n'ont pas réussi à accroître son activité.

#### **4.1.2.2 Les dialkylphtalates (1929)**

Les plus courants sont le diméthylephtalate (DMP) et le dibutylephtalate. Pour une concentration de 40 % ils procurent une heure et demi de protection mais si la température passe de 23 à 40°C, le pouvoir répulsif est divisé par un facteur dix. Ces dérivés sont plus voués à une application sur vêtements que cutanée.

#### **4.1.2.3 L'indalone (1937)**

Sa faible volatilité fait d'elle un répulsif plus de contact notamment efficace contre les tiques.

#### **4.1.2.4 Le 2-éthyl-1,3-hexanediol (EHD) ou Rutgers 612 (1935)**

Utilisé à une concentration comprise entre 30 et 50%, il génère une protection de deux heures, également très affectée par l'augmentation de température (115 minutes à 26°C contre 10 à 40°C) et son taux d'absorption par la peau approche les 12%.

Rutledge<sup>33</sup> a étudié son pouvoir insectifuge vis à vis du DEET contre les Aèdes pour un dosage de 0,1 mg/cm<sup>2</sup>, l'EHD agit pendant 0,8 heure contre 4,4 heures pour le DEET. Pour ses raisons, on préfère l'imprégner directement sur les vêtements où il perdure 8 jours ou en association avec d'autres substances. Izri<sup>34</sup> remarque qu'une amélioration de l'efficacité implique une hausse de la concentration en DEET et donc une augmentation des effets secondaires, il a eu l'idée de coupler le DEET (20%) et l'EHD (15%) ce qui permet d'obtenir une activité comparable à des fortes doses en DEET avec toutefois un spectre d'activité plus étendu et des effets secondaires amoindris.

#### 4.1.2.5 Le DEET

Depuis la seconde guerre mondiale, des recherches par l'US Army sur plus de 100 composés, ont permis de trouver un produit proche du répulsif idéal : le DEET (N,N-diéthyl-toluamide), d'abord réservé pour usage militaire (1946), puis pour le grand public aux Etats Unis (1957)<sup>35</sup>.

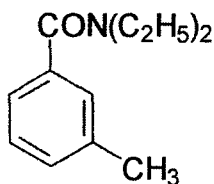


Figure 13 : Formule chimique du DEET.

Il présente trois isomères : ortho, méta et para, seul le méta est commercialisé, car malgré leur haut pouvoir répulsif, les dérivés ortho et para sont plus toxiques.

Il agit en tant qu'inhibiteur des récepteurs (chémorécepteurs), sensibles à l'acide lactique et situés sur les antennes des moustiques. Les travaux de Dogan<sup>36</sup> ont révélé que le DEET ne peut-être nommé par le terme répulsif, défini en tant que tel, puisque seul il attire les moustiques et inversement en présence d'acide lactique, il les repousse. Il en a donc conclu que le DEET était un inhibiteur de l'attraction causée par l'acide lactique.

Comme les autres molécules insectifuges, le DEET par sa nature lipophile, est très vite absorbé par la peau, par exemple après six heures 50% de l'application est absorbée et on peut retrouver des traces de DEET dans les tissus adipeux de la peau, deux mois après l'application<sup>37,38</sup>.

Les autorités recommandent une concentration comprise entre 30 et 50% pour les adultes et inférieure à 15% pour les enfants, des doses supérieures sont réservées à l'usage militaire.

Concentration (%)	Protection
25	5 à 6 H
50	5 H à 95 % d'efficacité
> 50	100% d'efficacité

Tableau 6: Exemples d'activité selon le dosage.

Sa longévité dépend des facteurs extérieurs, en effet la présence de vent à 192m/min réduit la protection de 200 minutes (vent normal) à 73 minutes, et également la durée d'activité est divisée par deux quand la température croît de 10°C<sup>38</sup>.

Des études sur le terrain ont prouvé sa supériorité, le temps de protection est multiplié par un facteur deux ou trois<sup>39</sup> et ceci quelque soit la famille de moustiques<sup>37</sup>.

Répulsif	Temps de protection (heures)
DMP	3,2
EHD	4,3
DEET	7,9

Tableau 7: Résultats obtenus par Schreck<sup>39</sup> (répulsifs dissous dans 25% d'éthanol).

Ces raisons font de lui le répulsif le plus utilisé depuis plus de quarante ans, néanmoins des recherches selon deux approches, sont toujours menées pour obtenir un produit ayant une faible absorption dermale et par conséquent une durée de vie plus longue.

### 4.1.3 Nouvelles stratégies pour augmenter la durée de vie.

#### 4.1.3.1 Les nouveaux répulsifs.

On peut citer la nouvelle famille des *N,N*-diéthylphénylacétamides<sup>40</sup>, de toxicité plus faible mais d'efficacité équivalente au DEET. Le dernier composé en date est le *N',N'*-diéthylphénylacétamide sur lequel peu d'études ont été publiées.

Aussi, ce répulsif issu d'une plante et mélangé à différentes huiles essentielles est en vente depuis 1997 sous le nom de Bite Blocker d'efficacité très inférieure au DEET<sup>31</sup>.

Combemale s'est intéressé aux dérivés de pipéridine<sup>37,41</sup> : le Al<sub>3</sub>-35765 (1-[3-cyclohexen-1-ylcarbonyl]pipéridine) et le Al<sub>3</sub>-37220 (1-[3-cyclohexen-1-ylcarbonyl]-2-méthylpipéridine) qui semblerait être une alternative prometteuse, puisqu'elles sont peu toxiques. Les premiers résultats d'études réalisées au laboratoire montrent qu'ils ont une activité antimoustiques comparable à celle du DEET (dosage à 25%). Néanmoins des travaux à grande échelle sont nécessaires pour confirmer cette tendance. Un produit commercial à base de cette substance à vu le jour sous le nom de Bayerepel®.

La toute dernière molécule sur laquelle peu de choses sont effectuées, est la CIC-4 (2-hydroxy-méthylcyclohexylaceticacidlactone)<sup>37</sup>.

Toutefois, le plus rencontré est le R<sub>35/35</sub> ([*N*-butyl, *N*-acétyl]-3-aminopropionate d'éthyle) synthétisé en 1969 et commercialisé depuis 1973 par Merck Clévenot.

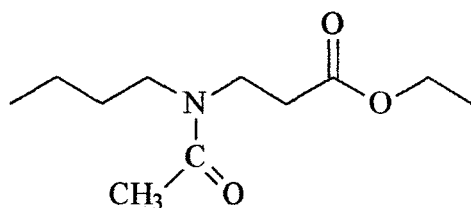


Figure 14 : Formule chimique du R<sub>35/35</sub>.

Aujourd'hui la littérature ne possède pratiquement aucune donnée en termes de toxicité et d'efficacité sur ce produit, à part l'article de Marchio<sup>42</sup>, de la société Merck,



montrant le pouvoir insectifuge du R<sub>35/35</sub> sur une large gamme d'applications mais avec des études peu détaillées. Une seule comparaison avec le DEET en application cutanée, sur les Aèdes, lui donne un petit avantage.

	DEET	R <sub>35/35</sub>
Concentration (%)	33	30
Temps de protection	6H18	7H36

Tableau 8 : Résultats de l'étude de Marchio<sup>42</sup>.

#### 4.1.3.2 Formulations de DEET

Les objectifs visés sont la réduction de l'absorption par la peau du DEET, de sa sensibilité à la lumière et de son évaporation, afin optimiser son pouvoir insectifuge. Plusieurs approches sont possibles :

- ◆ ajout d'additifs : huiles, fixateurs de parfum (tibetene, givambrol...)<sup>38</sup>

Ils procurent une diminution de la pression de vapeur et donc de l'évaporation du DEET, ce qui améliore sensiblement son activité.

- ◆ hydrogel

Qiu<sup>43</sup> régule le relargage du DEET par un système d'hydrogel basé sur du polyéthylène glycol et de l'acide polyacrylique, une réduction de 23% de l'absorption dermale et une augmentation de l'activité de 6 heures sont visibles.

- ◆ ajout de polymères (polyacrylique, silicone, polyvinylidone...)

Le répulsif est mélangé aux polymères pour former des films, relarguant celui ci plus lentement en phase vapeur. Par exemple, la protection peut être améliorée de 60 % (cas des silicones).

L'utilisation d'un polymère commercial<sup>38</sup> constitué d'un copolymère de chlorure d'acétate, d'hydrovinyle et d'acide sébacique, mixé à une résine maléique et à des plastifiants, assure une meilleure résistance à l'abrasion et au lavage du DEET.

◆ microcapsules (acides gras (acide stéarique), huile, polymère de haut poids moléculaire...)<sup>44</sup>

Libération progressive du répulsif à partir de la surface des particules (augmentation de 20% de l'efficacité).

◆ liposphère<sup>45</sup>

Le DEET est piégé à l'intérieur de liposphères constituées de phospholipides et triglycérides naturels, ces dernières sont dispersées dans une solution tampon afin d'être appliquées sur la peau. Cette méthode allie à la fois une réduction d'un tiers de l'absorption dermale du DEET et une durée d'action de trois heures et demi à la place de l'heure et demi d'une application classique (10% DEET dans l'éthanol).

Sadanandane<sup>46</sup> a synthétisé des liposphères à partir de deux répulsifs : le DEET et le DEPA (N,N diéthylphénylacétamide) et a évalué les effets bénéfiques des liposphères sur l'activité, comparé aux formulations classiques. Il a pu constater qu'un tel système procurait une même activité mais plus prolongée dans le temps, cependant il n'a pu dissocier les deux molécules.

Répulsifs	Formulations	% de protection	Durée de protection (heures)
DEET	20% alcool	87	6,5
DEET	20% liposphère	96	8,4
DEPA	20% alcool	95	6,3
DEPA	20% liposphère	98	8,4

Tableau 9 : Résultats des travaux de Sadanandane<sup>46</sup>.

Quatre exemples de formulations reprises couramment dans la littérature, sont :

◆ *Skin-So-Soft* développée par Avon, d'efficacité très médiocre (0,64 H de protection)<sup>37</sup>.

◆ *Sawyer* : le principe réside à emprisonner le DEET par une protéine, digérée par la peau par un processus d'hydrolyse. Une dose de DEET comprise entre 0.005 et 0.01g serait relâchée par heure sur une période s'étalant de 20 à 32 heures.

◆ *Formulation « Controlled-release personal use arthropod repellent formulation »* : pour écarter les risques allergiques liés à leur lotion répulsive (75% de DEET), l'armée américaine a fait appel à la société 3 M pour la conception d'une nouvelle formulation à libération progressive, contenant simplement que 33% de DEET mais d'efficacité supérieure.

◆ *EDTIAR (Extended Duration Topical Insect Arthropod Repellent)<sup>87</sup>* : les tests sont encore en cours mais l'activité se verra améliorer d'un facteur 300 % et le taux d'absorption diminué.

#### 4.2 Les Insecticides

Il n'existe pas moins de seize familles d'insecticides, avec pour chacune d'elle un domaine de prédilection (moustiques, agriculture...). Les plus connues sont :

- 1 la famille des organochlorés
- 2 la famille des carbamates
- 3 la famille des organophosphorés
- 4 la famille des pyréthrinoides

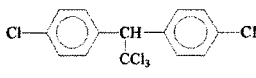
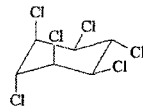
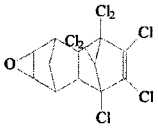
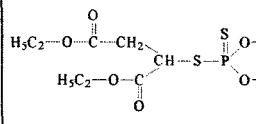
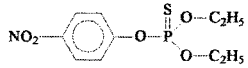
Famille	Sous classe et exemple	Formule	Date
ORGANOCHLORES	<u>Diphényle aliphatique</u> DDT (dichlorophényltrichloroéthane)		1940-1973
	<u>Hexachlorocyclohexane</u> Lindane		1940
	<u>Cyclodiènes</u> Dieldrine		1948-1975
	<u>Polychloroterpènes</u>		
CARBAMATES			1956
ORGANO PHOSPHORES	<u>Aliphatiques</u> Malathion		1944
	<u>Benzyliques</u> Parathion		1944

Tableau 10 : Les différentes familles d'insecticides.

#### 4.2.1 Classification

Trois familles synthétiques découlent du produit naturel pyrethrum, extrait de la fleur de *chrysanthemum cimeraniae folium* ♦ jasmoline I et II  
♦ cinerine I et II  
♦ pyréthrianoïde I et II, avec la classe I correspondant aux composés sans groupement cyano en position alpha et la II pour ceux en possédant un.

L'avantage des pyréthrianoïdes synthétiques par rapport aux naturelles est le fait d'avoir substitué le cycle diméthylvinylcyclopropanecarboxyle par un dichlorovinylcyclopropanecarboxylate, procurant une meilleure photostabilité.

Elles sont peu toxiques pour les mammifères car l'organisme de ces derniers, clive rapidement la liaison ester, néanmoins elles sont source de pollution dans le milieu aquatique<sup>48</sup>.

Les recherches visant à les rendre toujours plus stables aux U.V et à minimiser leur volatilité ont conduit à quatre générations de pyréthrianoïdes :

- ♦ 1<sup>ère</sup> génération 1949 : alléthrine
- ♦ 2<sup>ème</sup> génération 1965 : tétraméthrine, resméthrine
- ♦ 3<sup>ème</sup> génération 1972-73 : fenvelerate, perméthrine
- ♦ 4<sup>ème</sup> génération : cyperméthrine, deltaméthrine

Plus nous progressons dans les générations de pyréthrianoïdes, plus les composés possèdent une toxicité sur les insectes et plus la dose requise pour obtenir une activité diminue.

Les plus développés et les plus étudiés dans la littérature jusqu'à aujourd'hui sont la perméthrine et le deltaméthrine. Mais actuellement, nous voyons apparaître de plus en plus l'alpha cyperméthrine et la lambda cyhalothrine.

- ◆ **Perméthrine** (3-phenoxybenzyl-(1R)-cis, trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate)

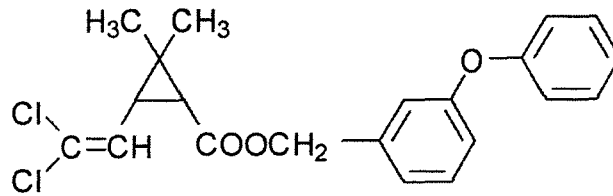


Figure 15 : Structure chimique de la perméthrine.

Elle se présente sous forme de quatre isomères: 1R trans, 1R cis, 1S trans et 1S cis, avec uniquement les molécules rotagynes viables en insecticides. Le plus actif mais le plus toxique, est le composé 1R cis, l'OMS requière une dose pouvant s'étendre de 200 à 500 mg/m<sup>2</sup> selon le support à imprégner, avec un mélange (cis / trans).

- ◆ **Deltaméthrine** [(S)-α-cyano-3-phenoxybenzyl-(1R)-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate]

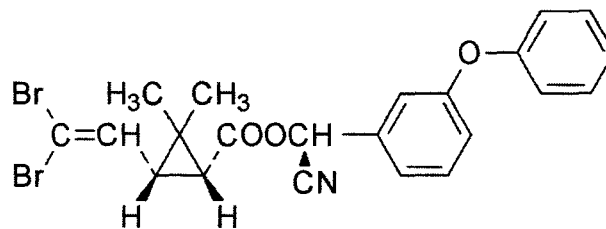


Figure 16 : Structure chimique de la deltaméthrine.

La deltaméthrine comme les composés de 4<sup>ème</sup> génération, allie une bonne activité antimoustiques (100 fois celle du DDT ou 40 fois celle du parathion) à faible dose et se présente contrairement aux autres, sous la forme d'un isomère unique.

#### 4.2.2 Mode d'action

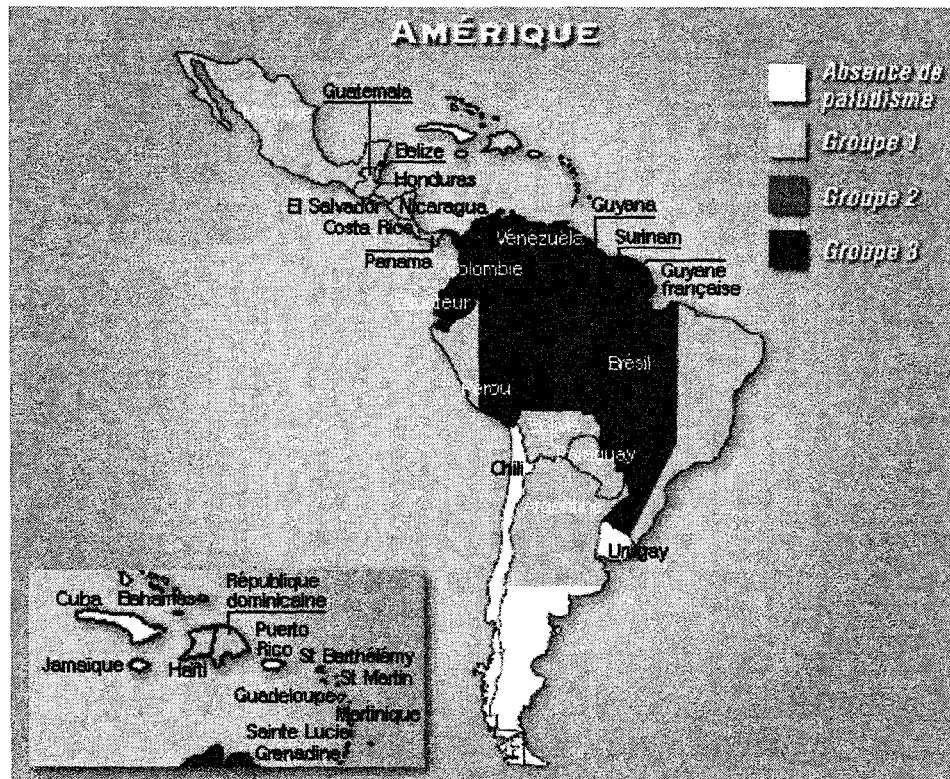
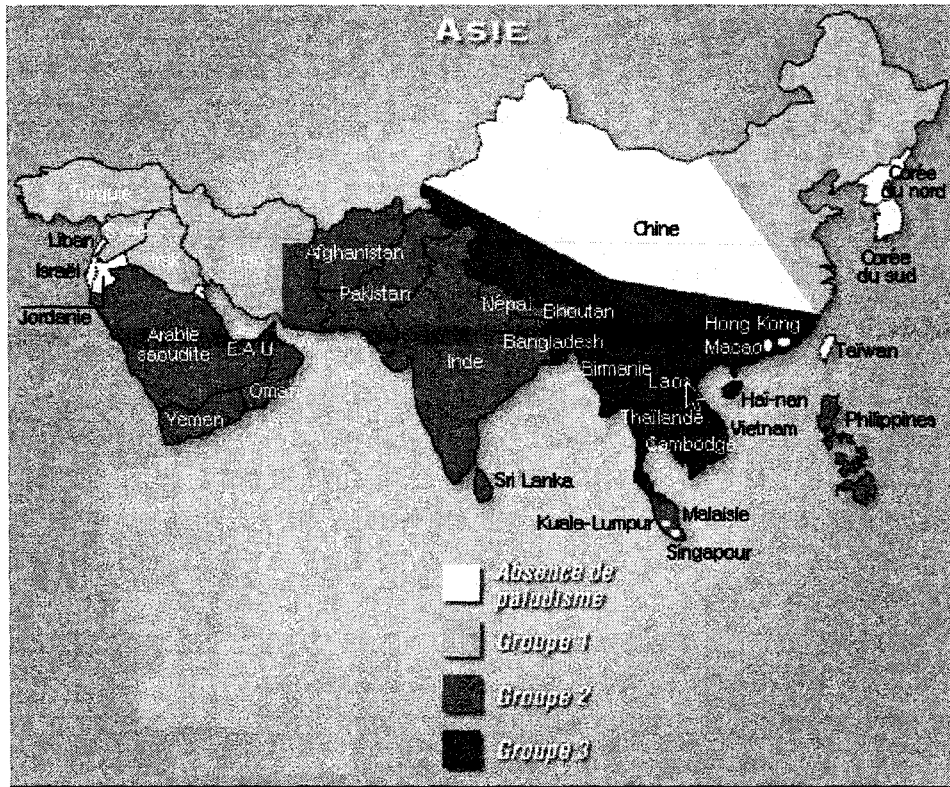
Les pyréthrinoides de 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> génération affectent les canaux sodium à voltage dépendant des cellules nerveuses, provoquant ainsi une repolarisation retardée des cellules

et par conséquent la paralysie chez l'insecte. Leur action allie à la fois le pouvoir irritant et léthal.

## V LES TEXTILES ANTIMOUSTIQUES (TAM)

### 5.1 Introduction

Le paludisme est l'une des maladies les plus graves de celles qui sévissent dans les pays en développement au climat tropical ou subtropical. Alors qu'il s'agit d'une maladie qu'on sait prévenir et guérir, cette parasitose continue à faire d'innombrables victimes. Aujourd'hui encore deux milliards de personnes (soit 40% de la population mondiale), répartis sur une centaine de pays, sont touchés par cette maladie.





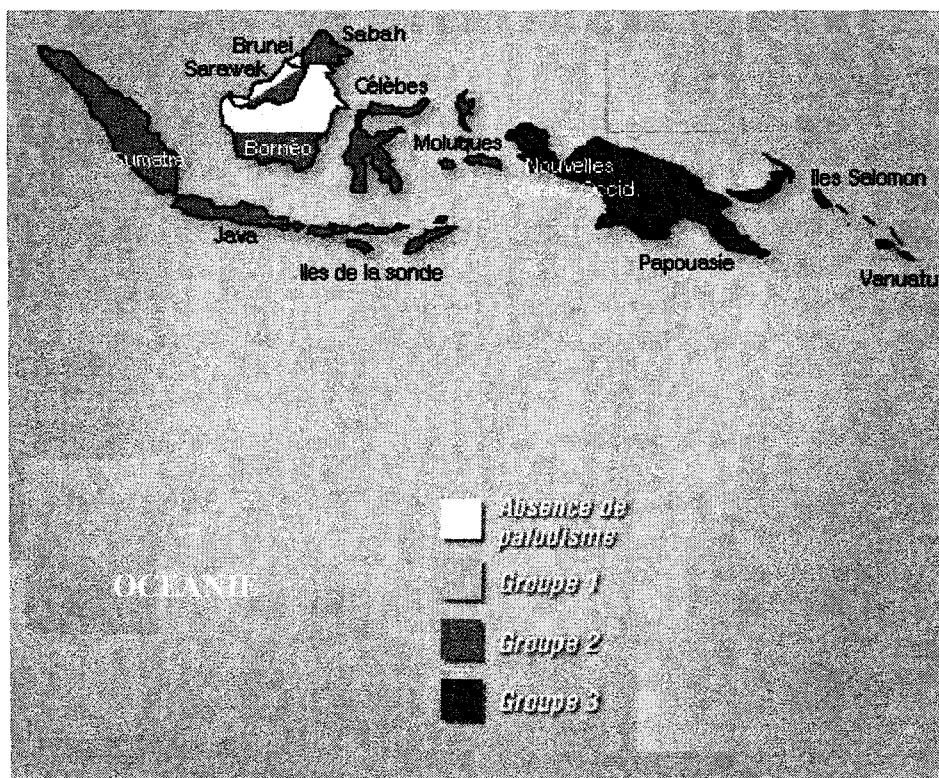
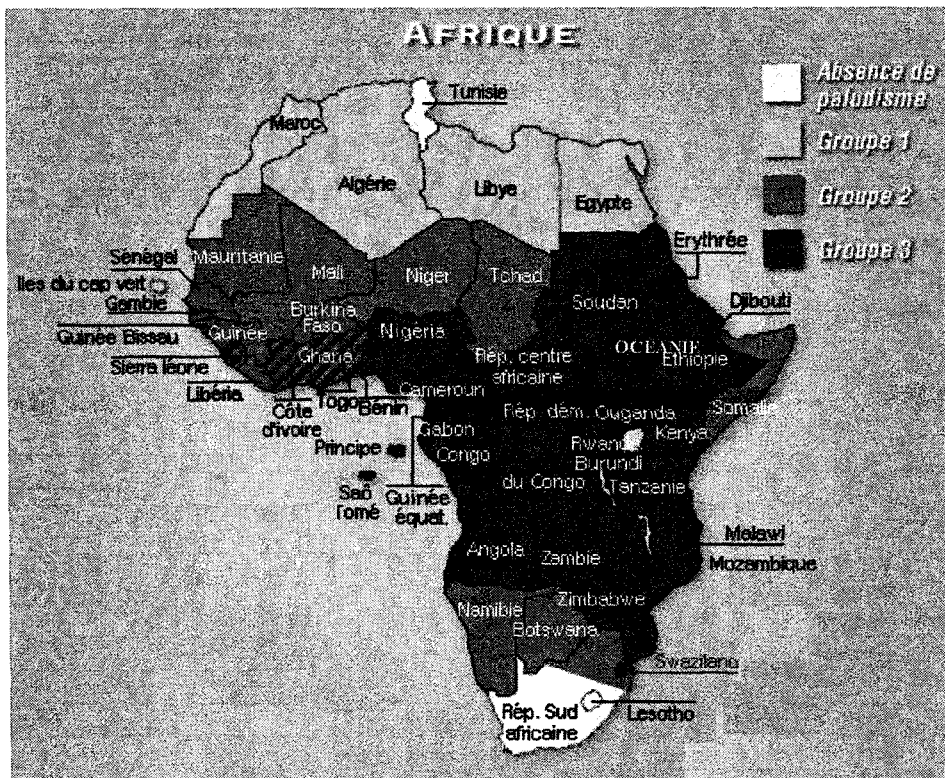


Figure 17 : Répartition du risque de paludisme sur les différents continents.

Le paludisme est une maladie transmise par les moustiques femelles et provoquée par la présence dans le sang de parasites (plasmodies). Ces derniers se nourrissent des globules rouges, se multiplient à l'intérieur et les détruisent.

En 1955, l'Organisation Mondiale pour la Santé a décidé de lancer une campagne d'éradication mondiale du paludisme, fondée sur l'utilisation à grande échelle du DDT pour la destruction des moustiques adultes à l'intérieur et à l'extérieur des habitations, de larvicides pour le traitement des sites de reproduction des moustiques et d'antipaludéens pour le traitement de la maladie et l'élimination du parasite chez l'homme.

En dépit du succès de cette campagne (dès 1967 éradication du paludisme dans les pays d'endémies développés et quasi disparition du risque d'infection dans des zones subtropicales d'Asie et d'Amérique latine), il est apparu que les objectifs de l'éradication mondiale ne pourraient être atteints (manque de financement et absence d'une infrastructure bien développée).

La stratégie a été alors de prévenir la mortalité et de réduire la morbidité grâce à la mise en place de programmes axés davantage sur la maladie que sur les parasites et de favoriser l'utilisation rationnelle des moyens de luttés actuels et futurs. Notamment la protection individuelle.

Son rôle est de limiter le contact hôte/vecteur, par barrière mécanique (moustiquaire) ou chimique (sprays, plaquettes, répulsifs...).

Tout un éventail de produits est disponible sur le marché. Par ordre d'activité croissante on trouve en premier lieu, les bombes aérosols, les lampes ultraviolets et les ultrasons, dont le pouvoir anti-moustiques est inexistant<sup>37,53</sup>. Viennent ensuite les diffuseurs électriques et les spirales insecticides à combustion lente et en dernier lieu, les moustiquaires et rideaux (imprégnés ou pas), la vaporisation directe sur les murs de pesticides et l'application de répulsifs sur le corps. Ces derniers, par leur bon rapport activité/prix et la simplicité d'utilisation, sont les plus développés.

Une étude récente<sup>54</sup> a comparé l'efficacité de divers produits commerciaux antimoustiques tels qu'un répulsif ultrasons, une lampe ultraviolette combinée à un piège,

une bobine à diffusion de fumée à base de pyréthrinoides, une bougie libérant de la citronnelle, une plante et des bracelets imprégnés de DEET, par rapport à un témoin vierge ou à une application cutanée classique. Jensen en conclut que l'activité antimoustiques de la plupart des produits est quasi inexistante, sauf pour le cas de la bobine et des bracelets, néanmoins elle reste nettement inférieure à une application de DEET.

## 5.2 Historique des textiles antimoustiques

La première trace des moustiquaires remonte au temps de Cléopâtre. Il y a plus de 1600 ans, c'est au tour des Chinois puis des Japonais d'employer des moustiquaires de soie. Au cours du XVII<sup>ème</sup> siècle, au Japon, le chanvre substitue la soie.

Il faut attendre la seconde guerre mondiale pour que débute l'introduction d'insecticides à effet rémanent, par les armées russes, allemandes et américaines. Les premières imprégnations sont faites avec du DDT, jusqu'au jour où le DDT et la famille des organochlorés sont bannis ou sujets à de fortes restrictions dans certains pays. La cause première est leur trop grande longévité (plus de 50 ans), responsable d'une part de la transformation génétique des insectes, découlant ainsi à les rendre résistant aux pesticides et d'autre part de l'accumulation de ces produits dans la chaîne alimentaire, puisqu'ils ne subissent aucune photofragmentation, ni aucune transformation métabolique.

Les industries cherchent un successeur plus écologique, d'activité comparable et avec le même coût. Le nom des pyréthrinoides apparaît pour la première fois en 1977, pour le remplacement de la dieldrine (organochloré) pour le traitement antimites.

Des études<sup>55</sup> sur la stabilité de ces composés aux conditions de traitement (imprégnation simultanée à la teinture) : lavages, pH acides (2 à 6,5), fortes températures, ont montré que les pyréthrinoides étaient de bons candidats.

L'utilisation s'est alors élargie avec succès à la lutte antimoustiques, puisque même après plusieurs lavages, l'activité d'une moustiquaire imprégnée est supérieure à celle d'une non traitée<sup>56</sup>. Contrairement au DDT, la perméthrine se dégrade dans le sol et dans les tissus des mammifères en métabolites inactifs au bout de 28 jours et aucun phénomène

d'accumulation dans les tissus des êtres humains n'est observable. Un seul point faible, sa toxicité envers les poissons et les organismes aquatiques (à sang froid). L'OMS en 1980, approuve les pyréthrinoides pour l'imprégnation des moustiquaires.

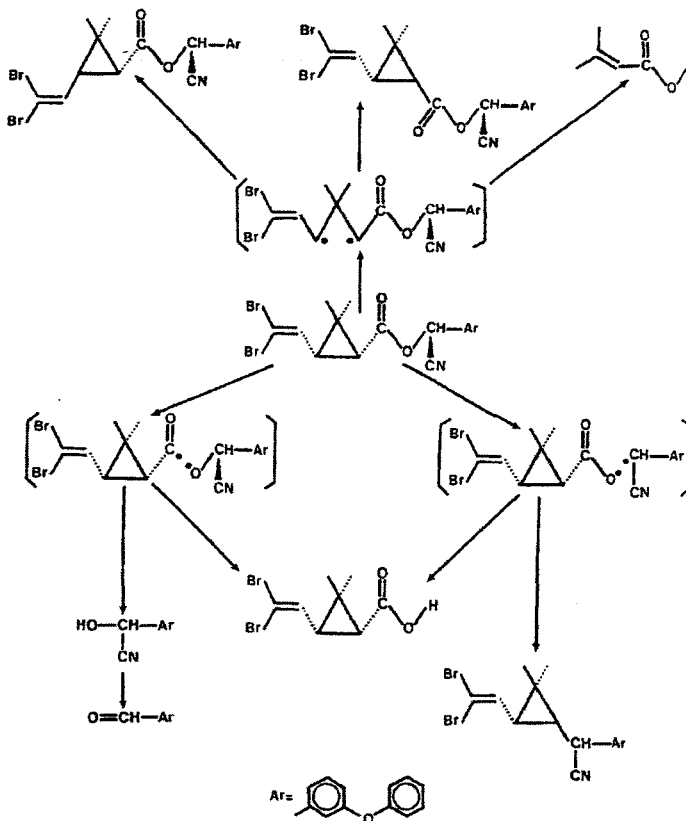


Figure 17 : Exemple de dégradation de la deltaméthrine par le soleil.

L'objectif des recherches actuelles est de donner une plus grande solidité aux moustiquaires et d'éviter la réimprégnation bisannuelle.

### 5.3 Les différents supports et imprégnations

Depuis les quinze dernières années, l'imprégnation de moustiquaires par les pyréthrinoides est devenue le principal outil de lutte antivectotielle et a ainsi laissé sur le côté les autres préventions utilisables au sein de la maison, telles que l'imprégnation des rideaux, la pulvérisation de pesticides sur les murs extérieurs des habitations.

Premièrement, la littérature décrit l'emploi de rideaux ou tentures imprégnés comme une prévention moins efficace que les moustiquaires, si l'insecticide employé est un pyréthrianoïde, mais d'une action comparable s'il s'agit d'un carbamate (le bendiocarb)<sup>57</sup>. Cette protection est mieux adaptée à de petites pièces d'habitation, car plus l'espace est important, moins les personnes subissent la sphère d'activité des rideaux.

Deuxièmement, le déclin de la pulvérisation directe peut s'expliquer par le fait qu'elle demande des services bien organisés pour le faire, ce qui ne se trouvent pas ou qui n'existent plus dans les contrées à cause de la décentralisation<sup>57</sup>.

Cependant ce déclin est dû principalement au fait que les pesticides usuels (DDT, dieldrine, malathion) se sont vus interdits ou soumis à de fortes restrictions. Les pyréthrianoïdes sont alors testés en pulvérisation et comparée à des moustiquaires imprégnées par la même substance. Une synthèse des tests effectués dans plusieurs pays<sup>57</sup><sup>58</sup>, penche en faveur des moustiquaires, par contre, des pulvérisations de DDT sont équivalentes en tenue d'activité<sup>59,60</sup>.

Bien que la combinaison moustiquaire/pyréthrianoïde génère une activité inférieure ou comparable aux pulvérisations de pesticides, et qu'en plus elle demande une surveillance (maintien en état, réimprégnation, utilisation quotidienne...), elle reste actuellement sur le marché la prévention la plus favorable en terme d'efficacité et de coût. Il faut compter de 5 à 10 \$ pour l'acquisition d'une moustiquaire et de 0,5 à 1 \$ / année pour assurer la réimprégnation, sachant que la durée de vie d'une moustiquaire est d'environ 5 ans.

Néanmoins l'emploi de cette protection possède un net avantage sur les pulvérisations. En effet contrairement à ces dernières qui ne fonctionnent que par contact, les moustiquaires ont la possibilité d'agir selon trois effets distincts.

- ◆ mécanique: la moustiquaire agit en tant que barrière en empêchant l'entrée des insectes.

- ◆ répulsif: les pyréthrianoïdes altèrent le système nerveux des moustiques qui partent ailleurs et dissuadent leurs congénères d'entrer dans la maison.

♦ *insecticide* : \* tout d'abord, par le simple fait de frôler la moustiquaire, l'insecte est occis et incapable de piquer même s'il est parvenu à entrer. De plus, s'il tombe à terre, il devient la proie facile pour ses prédateurs (fourmis).

\* ensuite le moustique attiré par l'odeur de l'être humain, se pose sur la moustiquaire et par capillarité au niveau des pattes, l'agent actif est adsorbé par le moustique, voué à la mort.

Les principales pertes d'insecticides (50%) sont dues aux lavages (un vêtement imprégné de perméthrine à raison de 2,5 g/m<sup>2</sup> est efficace contre les Aèdes après 33 lavages à l'eau froide mais seulement 3 lavages à l'eau chaude savonneuse), de la dégradation par le soleil et de l'abrasion, quant à l'absorption par la peau, elle est très minoritaire. Cependant cette baisse d'activité touche en premier lieu le caractère répulsif, ce qui permet une moindre irritabilité de la moustiquaire et donc un atterrissage plus facile du moustique. Malgré sa faible concentration résiduelle mais suffisante pour l'effet insecticide, les personnes sont toujours protégées<sup>61,62</sup>.

#### 5.4 Les différents moyens d'imprégnation

Les insecticides sont appliqués par deux techniques :

♦ pulvérisation à l'aide d'aérosols

♦ absorption dynamique du composé : \* soit à grande échelle : toutes les moustiquaires sont imprégnées dans un bain commun au village

\* soit à plus faible échelle : les moustiquaires sont prises une à une et imbibées par un volume minimal, permettant l'absorption totale de la solution

La 2<sup>ème</sup> méthode donne de meilleurs résultats. Un exemple tiré de la littérature, attribue une protection de six semaines pour la pulvérisation contre six mois pour une imprégnation par trempage<sup>62</sup>.

Traitement	% de protection
T=0	100
T=4 mois	100
T=6mois	64
T=6 mois + 2 lavages	27

Tableau II : Exemple de tenue de l'insecticide par trempage<sup>60</sup>.

### 5.5 Efficacité des moustiquaires imprégnées

L'évidence de l'impact des matériaux imprégnés peut-être quantifiée à 2 niveaux, premièrement par la réduction de la morbidité transmise et deuxièmement par les réactions de la population vis à vis de l'emploi de moustiquaires.

#### 5.5.1 Résultats sur le taux de mortalité

Le nombre d'exemples dans la littérature en faveur de cette prévention ne manque pas. Neviel<sup>63</sup> a pu remarquer à l'occasion de ces études, un recul du taux de morbidité au Kenya, de l'ordre de 33% ; Bisha<sup>64</sup> a obtenu un chiffre de 17% pour le Ghana.

Choi<sup>65</sup> a recensé plus de quatre cent références bibliographiques d'études démontrant l'efficacité des moustiquaires imprégnées, il a pu en faire ressortir dix pertinentes et comparables, pour en conclure que les moustiquaires imprégnées étaient une arme efficace pour la réduction du paludisme (de l'ordre de 50%).

Cependant comme le prouve d'Alessandro<sup>66</sup>, sans l'appui des programmes d'études menées dans les différentes contrées par les organisations à but humanitaire, ces bienfaits seraient peut être moins visibles, puisque la population locale ne serait pas informée ni incitée à utiliser des moustiquaires. En effet bien que le lien moustique/paludisme est fait, l'inconvénient majeur des moustiques pour les personnes est la nuisance qu'ils apportent. Par conséquent, les moustiquaires sont mal et peu utilisées et seul 10 à 15% de la population en possèdent au lieu des 80% nécessaires.

### 5.5.2 Perception

Une étude en Tanzanie, menée par Miller et ses collaborateurs<sup>67</sup> en aveugle, sur l'apport des moustiquaires imprégnées démontre qu'une partie de la population voit leurs bénéfices plus sur le bien-être, par exemple la disparition de la nuisance causée par le bruit des moustiques lors du sommeil, que sur la réduction de la mortalité.

Le problème qui en découle, est que les gens portent moins d'attention à leur matériel (oubli de réimprégner, réticence à mettre de l'argent pour l'achat d'une nouvelle moustiquaire ou pour la solution de réimprégnation, non-usage quand la densité de moustiques est faible...).

Raisons pour l'emploi de moustiquaires	protection contre les moustiques	66%
	protection contre le paludisme	21%
	protection pour les deux	25%
Raisons de non emploi	basse densité de moustiques	27%
	temps trop chaud	68%
	autre	5%
Périodicité de l'emploi	toute l'année	52%
	saison de pluie uniquement	48%

Tableau 12 : Récapitulatif des facteurs influant sur l'usage de moustiquaires<sup>68</sup>.

En conclusion, on peut dire que la protection par moustiquaires imprégnées est bénéfique à condition d'informer et d'éduquer les populations.

### 5.6 La réimprégnation

La tenue de l'insecticide n'est pas indéfinie, son ennemi principal est le lavage. Bien qu'il est recommandé aux populations d'espacer les lavages, pour diverses raisons elles n'en tiennent pas compte<sup>67</sup>, la réimprégnation des moustiquaires est donc un passage obligé. Cependant elle apporte quelques tracas aux propriétaires : déplacement jusqu'au centre de réimprégnation, mauvaises odeurs de l'insecticide, entraînant des effets



secondaires (maux de tête). Mais principalement ils trouvent que la réimprégnation commune n'est pas hygiénique, par conséquent ils lavent la moustiquaire juste après le rechargement et se retrouvent de nouveau avec une moustiquaire de moindre efficacité.

La solution serait une réimprégnation à domicile, pas toujours évidente, car si on veut garder une efficacité de la moustiquaire, il faut bien préparer la solution (dilution de l'insecticide, volume à utiliser, toxicité...), chose qui est accomplie actuellement dans les centres. Des recherches ont élaboré une stratégie utilisant une formulation aqueuse d'insecticide (réduction de la toxicité du solvant) et une application de faibles doses au départ et après chaque lavage. En effet, Miller et son équipe<sup>69</sup> ont pu observer que le lavage ôtait uniquement une partie de l'insecticide, par conséquent si on recharge avec une trop grande concentration, la dose requise sur la moustiquaire est dépassée (d'où l'augmentation des effets secondaires), alors qu'une concentration moindre et le phénomène d'accumulation permettent de garder l'efficacité.

Cependant la réimprégnation à domicile n'est pas idéale, d'une part ceci rend la protection contre le paludisme arbitraire, en effet un mauvais rechargement signifie l'annulation de l'activité antimoustiques. D'autre part, comme on a pu le voir précédemment, les pyréthrinoides sont nocifs pour les poissons et certaines personnes préfèrent alors employer la dose d'insecticide à des fins de pêche plutôt que pour la réimprégnation.

### 5.7 Les nouvelles stratégies

C'est pour cela que les recherches actuelles sont tournées vers des produits qui procureraient une activité antimoustiques pour toute la durée de vie de la moustiquaire, sans passer par l'étape de réimprégnation.

Etant donné que la perméthrine offre déjà un potentiel antimoustiques important, les travaux ont consisté à développer une nouvelle famille de pyréthrinoides gardant la même activité mais sans les inconvénients de la perméthrine.

La mise en évidence de la supériorité des insecticides de 4<sup>ème</sup> génération, vis à vis des tests sur le terrain ou la tenue après lavages ou traitement U.V., a été prouvée<sup>57,70,71,72,73</sup>. Ceci est vrai, d'une part pour tous les types de formulations (émulsion concentrée, suspension concentrée, poudre, suspension sous forme de microcapsules) avec un net avantage pour les émulsions concentrées et d'autre part pour tous les types de matière de moustiquaires (polyéthylène, polyester, polypropylène, nylon et coton). A noter qu'une imprégnation sur fibres synthétiques est plus favorable que sur coton, quelles que soient les pyréthrinoides (ce que nous pourrions vérifier dans nos travaux).

Le coton par sa structure poreuse, possède un taux de rétention de l'insecticide important mais celui ci se retrouve piégé à l'intérieur des fibres et voit ainsi sa biodisponibilité réduite.

Miller<sup>56</sup> a évalué le potentiel des pyréthrinoides vis à vis des organophosphates. Il a imprégné des moustiquaires par différentes générations de pyréthrinoides et par un organophosphate, le méthyl-pirimiphos, et a dosé par chromatographie en phase gaz, la quantité restante d'insecticide après trois lavages ou un vieillissement de douze semaines.

	Perte après lavages (%)	Perte après vieillissement (%)
Méthyl-pirimiphos (1000 mg/m <sup>2</sup> )	99,8	71
Perméthrine (500 mg/m <sup>2</sup> )	100	40
Deltaméthrine (25 mg/m <sup>2</sup> )	100	0
Cyperméthrine (100 mg/m <sup>2</sup> )	84	57
Lambda cyhalothrine (25 mg/m <sup>2</sup> )	85	38

*Tableau 13 : Etude de Miller<sup>56</sup>.*

Aucun des traitements ne résiste aux deux types de dégradation, cependant les pyréthrinoides montrent une supériorité, comparées à l'organophosphate.

Il a également exposé les moustiquaires fraîchement imprégnées de perméthrine et de méthyl-pirimiphos aux moustiques et a pu observer que le pourcentage de mortalité était plus élevé dans le cas de l'organophosphate. Il l'explique par le fait que la perméthrine (répulsive, insecticide et irritante) est plus dissuasive et donc les moustiques ne rentrent pas en contact avec l'échantillon et ne subissent pas l'effet insecticide.

Miller en conclut que l'usage des organophosphates n'est pas la meilleure chose parce que l'imprégnation par cette substance est odorante et laisse comme une présence d'huile sur les moustiquaires, ce qui induit une augmentation de la fréquence des lavages, d'où la perte d'efficacité. Quant aux pyréthrinoides ils procurent moins de mortalité mais protègent par leur pouvoir dissuasif l'environnement proche de la moustiquaire ou de l'objet imprégné.

D'autres stratégies ont été également abordées.

Les premiers essais ont été d'ajouter des antioxydants et des absorbeurs d'U.V. aux solutions insecticides, voie très vite abandonnée dû aux problèmes d'élimination de ces produits.

Et venu le tour des activateurs qui seuls non aucune activité, mais en association avec les pyréthrinoides, ils créent une légère synergie sur le pouvoir insecticide de ces derniers.

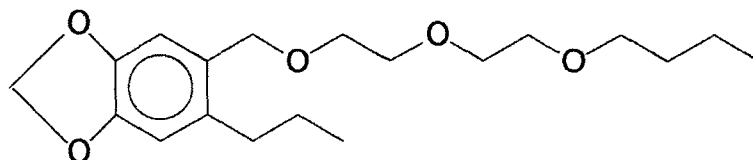


Figure 18 : Un exemple d'activateurs datant de 1940, le piperonyl butoxide.

Diverses formulations d'insecticides à partir de polymères<sup>74</sup> apportent une rétention du pouvoir antimoustiques vis à vis des lavages, plus accrue pour la perméthrine, qui voit ainsi son activité égaler celle des pyréthrinoides de 4<sup>ème</sup> génération.

	Perméthrine (500 mg/m <sup>2</sup> )	Lambda-cyhalothrine (25 mg/m <sup>2</sup> )	Imperator (500 mg/m <sup>2</sup> )
% de mortalité	6,5	46	63

Tableau 14 : Etude du pourcentage de mortalité après 3 lavages pour diverses formulations (Imperator = émulsion concentrée (25%) commerciale de perméthrine en présence de polystyrène)<sup>74</sup>.

Quant à Masuh<sup>75</sup>, il pense qu'une meilleure résolution et purification des isomères actifs de la perméthrine est un remède.

Lindsay<sup>76</sup> met en évidence une nouvelle méthode d'imprégnation de la perméthrine, d'activité comparable aux pyréthrinoides de 4<sup>ème</sup> génération, même après lavage ou exposition aux U.V., elle consiste à appliquer la perméthrine par un traitement acide (pH 3,4) à chaud (97°C) sur des fibres de polyester. Le fait de chauffer rend l'émulsion d'insecticide instable et comme la perméthrine est hydrophobe, elle s'associe plus volontiers et plus durablement au textile que lors d'un traitement classique.

Les dernières avancées sont tournées vers l'incorporation de l'insecticide lors de la formation des fibres. La firme Suminumo Corp a lancé son produit Olyset (perméthrine dosée à 1000 mg/m<sup>2</sup> et moustiquaire en polyéthylène) qui selon leur propos, donne la même activité qu'une moustiquaire imprégnée classiquement mais sur une plus longue durée. Tout d'abord reconnue d'activité comparable à une moustiquaire non imprégnée<sup>77</sup>, des études plus approfondies ont permis à Olyset de gagner ses lettres de noblesse et d'en faire actuellement le produit le plus efficace et le plus durable (7 ans) sur le marché.

Nous pouvons également retrouver ce procédé dans le cas de tentes<sup>77</sup>. L'insecticide (la perméthrine) associé à un plastifiant pour le rendre mobile et le répulsif (le diméthylphtalate) sont placés lors de la manufacture, dans la couche interne de la toile.

Traitement	% KD	% de piqûres
Couche seule	0,9	57
Diméthylphtalate seul	1,5	50
Diméthylphtalate et perméthrine	57	4,9

*Tableau 15 : Données relatives après 8 mois de vieillissement<sup>77</sup>.*

Le groupe Vestergaard Frandsen (Danemark) quant à lui, a développé une moustiquaire de lit à imprégnation longue durée, de polyester et de deltaméthrine dosée à 56 mg/m<sup>2</sup>. Actuellement en phase d'essai sur le terrain, les résultats de tests en laboratoire montrent que ce type de produit reste efficace cinq fois plus longtemps que les matériaux conventionnels (résistance à plus de 20 lavages). De plus ils y ont intégré une substance antisalissure, afin d'abaisser la fréquence des lavages, synonyme de l'augmentation de la longévité.

### 5.8 Etude d'antériorités

Une grande partie de notre travail de thèse a consisté à mettre au point une nouvelle approche de fabrication de TAM, celui ci basé sur l'exploitation du brevet déposé par le laboratoire. L'une des premières démarches de cette étude a été de réaliser une étude d'antériorités dans le but de recenser les brevets existant déjà dans ce domaine.

Le marché qu'ouvrent les moustiquaires imprégnées, a attiré l'attention des chercheurs qui ont développé toute une panoplie de techniques, donnant lieu à des brevets. Ceux ci peuvent être classés en trois catégories :

- ◆ Matériaux composites ayant des propriétés antimoustiques
- ◆ Les compositions spécifiques d'insecticides et les matériaux ou procédés concernant un insecticide spécifique
- ◆ Procédés ou matériaux protégés de manière plus générale sans référence à un insecticide particulier

#### 5.8.1 Matériaux composites ayant des propriétés antimoustiques

Ceux ci concernent des matériaux multicouches, cette structure a la propriété de limiter la diffusion de l'insecticide.

Afin de repousser les insectes ravageurs dans les cultures, ces dernières sont recouvertes d'un film ayant un spectre de réflexion particulier, qui lui permet à lui seul, sans emploi d'insecticides, de les éloigner<sup>78,79</sup>.

Dans les trois brevets suivants, le but des matériaux est de prendre l'insectifuge en « sandwich » entre deux couches. La couche interne sert de barrière à la diffusion et la couche externe protège et empêche le contact de l'agent actif avec le rayonnement UV, l'oxygène, les risques d'abrasion..., afin de limiter sa dégradation.

La différence entre ces inventions vient de la nature de la couche externe. On peut trouver un revêtement poreux<sup>80</sup> permettant soit une libération passive de l'insecticide de l'intérieur vers l'extérieur, soit une libération mécanique dans le cas de l'encapsulation de l'agent antimoustiques. Mais également l'extérieur peut être composé d'un film acrylique, d'une feuille d'aluminium ou d'un tissu. La perméthrine contenue dans la couche interne, est mélangée avec un plastifiant (de la cire par exemple) afin de lui donner la mobilité nécessaire à sa migration vers l'extérieur<sup>81</sup>. Enfin ce système a été appliqué à la réalisation de tentes et a fourni de meilleurs résultats que l'ancien procédé utilisant le diméthylphtalate<sup>82</sup>.

### 5.8.2 Les compositions spécifiques d'insecticides et les matériaux ou procédés concernant un insecticide spécifique

Ces brevets protègent l'utilisation de composés actifs ou de formulations spécifiques contenant des produits insectifuges ou encore des procédés de traitement de fibres par des préparations anti-insectes.

Deux catégories de brevets, les premiers relatifs à de nouveaux insecticides tels que les *N*-alkylnéoalcanamides, qui allieraient plusieurs avantages par rapport aux produits standards (activité insectifuge élevée, odeur agréable, volatilité réduite et fixation directe sur une surface envisageable)<sup>83,84,85</sup>, mais également l'utilisation de trioxane qui en présence d'agents auxiliaires hygroscopiques, voit leur tension de vapeur contrôlée et ainsi leur durée d'efficacité améliorée<sup>86,87,88</sup>.

Les deuxièmes concernent la conception de formulations particulières ayant pour agent actif un insecticide standard, mais assurant une libération prolongée de ce dernier.

◆ soit par le mélange subtil de solvants, dispersants et tensioactifs. On peut citer l'emploi de tensioactifs fluorés<sup>89</sup> d'une part, pour le traitement anti-larves pour des tapis et d'autre part l'imprégnation d'un matériau cellulosique par la perméthrine et du 2,3,5,6-tétrafluorobenzyle<sup>90</sup>. Il protège ainsi le tissu sur lequel il est posé ou l'espace environnant, s'il est utilisé seul. Quant aux brevets relatifs à la lutte antimoustiques, ils font appel à l'acétate de polyvinyle dont l'effet synergisant, procure une meilleure résistance aux lavages de la perméthrine<sup>91</sup> ou bien encore à un surfactant de nature polyoxyalcène (4-hydroxybutylhexanoate)<sup>92</sup>.

◆ soit en limitant la tension de vapeur de l'insectifuge<sup>93</sup>. Le principe repose sur la préparation d'une composition solide ou liquide renfermant une huile parfumée et du DEET qui, peut être ensuite mélangée à différents supports (bougies...). L'huile parfumée en s'évaporant, va transporter les vapeurs de DEET, piégées par celles ci et va générer ainsi une diffusion contrôlée du répulsif.

### 5.8.3 Procédés ou matériaux protégés de manière plus générale sans référence à un insecticide particulier

Ces procédés décrivent des moyens destinés à limiter la diffusion de l'insecticide par son incorporation dans le polymère constituant la fibre, par greffage de microcapsules, par des modes de tissages particuliers ou encore par imprégnation d'un polymère.

Pour éviter la disparition prématurée de l'insectifuge, celui-ci est emprisonné dans un matériau, lié ou non de manière covalente au support à protéger, afin d'en réguler le taux de diffusion.

Le piégeage peut-être conçu grâce à la nature même de la surface. Tout d'abord par mélange de l'insecticide lors de la fabrication du matériau qui employé seul est actif<sup>94</sup> ou qui à l'aide d'une technique de frottement, permet de transférer le principe actif vers la surface à protéger<sup>95</sup>. Ensuite la propriété insecticide est acquise par mixage des fibres du textile désiré avec des fibres naturelles ou synthétiques prétraitées<sup>96</sup>. Enfin un mode de tissage particulier réalisant des interstices de taille et de forme contrôlées, module la vitesse de libération et donc la longévité de l'insecticide<sup>97</sup>.

Un autre moyen est l'incorporation de l'insectifuge dans des microcapsules pouvant être greffées à la surface. Le premier cas est la fixation par voie thermique, d'un biocide à l'aide de composés acryliques perfluorés<sup>98</sup>, le deuxième brevet fait appel à des microcapsules de type levures, assurant la diffusion passive<sup>99</sup>; dans le dernier exemple<sup>100</sup>, les microcapsules (particules inertes ou polymères de faible point de fusion) se comportent comme des véhicules du principe actif. En effet elles libèrent l'insecticide quand on les applique par fusion, à la surface à traiter.

Par l'intermédiaire de composés chimiques, on crée sur la surface du matériau une couche comportant l'agent actif et assurant plus ou moins son maintien permanent sur l'échantillon et sa libération progressive. Le dépôt de cette couche est accompli par spray aérosol ou par imprégnation du matériau. Les substances chimiques usuelles sont des polymères filmogènes ou des matrices.



Premièrement la molécule active est dispersée dans une solution de polymère filmogène, le tout mélangé à des agents épaississants, jouant le rôle de synergisants, et est pulvérisé sur l'échantillon<sup>101,102</sup>.

Deuxièmement selon le taux de réticulation et de gonflement de la matrice et du taux de diffusion de l'insecticide dans celle ci, le relargage se verra modulé. Le brevet<sup>103</sup> relate la capacité d'un hydrogel (copolymères acryliques hydrophiles insolubles dans l'eau) gonflé par une solution aqueuse d'insecticide, qui expulse ce dernier quand il est soumis à une force. Par exemple si l'hydrogel est appliqué sous forme de poudre, la libération a lieu par frottement. La diffusion du produit actif est éventuellement possible en phase gazeuse quand la matrice est synthétisée de copolymères ou polymères acryliques, vinyles, polyuréthanes et de caoutchouc naturel<sup>104</sup>.

Enfin les inventions de Senecal<sup>105</sup> et Tuai<sup>106</sup> consistent à formuler l'insectifuge en présence de produits chimiques oléophiles (silicone...), cette composition est ensuite piégée mécaniquement ou chimiquement, au sein d'une matrice carbohydrate.

## 5.9 Les méthodes d'évaluation des TAM

Dans la littérature<sup>107</sup>, les auteurs font appel à trois procédés pour quantifier leurs résultats : les tests de contact tarsien, les essais sur cible en laboratoire par la méthode du tunnel et les expérimentations sur le terrain.

### 5.9.1 Les tests de contact tarsien

La première étape consiste à évaluer l'effet « knock-down (KD) (nombre de moustiques « assommés » chimiquement par l'insecticide) et les effets irritants du nouvel insecticide en fonction de la concentration appliquée. Pour cela, 25 moustiques sont placés à l'intérieur d'un cylindre plastique transparent de 5 cm de diamètre et de 10 cm de hauteur, muni d'un système de trappe pour permettre mise en contact tissu/insectes. Les tubes sont alors mis en présence du papier filtre imprégné par des solutions organiques d'agent actif de diverses concentrations. L'expérience se déroule pendant une heure et est dupliquée 4 fois pour chaque concentration et pour 4 séries de moustiques. On détermine ainsi le KD affectant 50 et 95 % des moustiques, ainsi que la mortalité à 24 heures.

Une fois qu'un bon compromis dose/efficacité est trouvé, on quantifie l'efficacité de l'insecticide mis sous forme de formulation et imprégné par la méthode classique sur les moustiquaires. On place ainsi simultanément sur l'échantillon 4 cônes pendant 3 minutes, renfermant chacun 5 moustiques et on relève le KD à 60 minutes, la mortalité et la mortalité fonctionnelle (MF) (nombre de moustiques morts ou amputés d'un de leur membre) au bout de 24 heures. Pour un même échantillon, les résultats seront mesurés pour 50 moustiques (au total l'expérience est réalisée sur 10 cônes). Ceci sera détaillé dans la partie expérimentale concernant la fabrication des TAM.

### 5.9.2 La méthode du tunnel

Les tests précédents ne donnent pas une mesure de l'efficacité globale (mesure de la mortalité et de l'inhibition à se nourrir des moustiques) comme dans des conditions de terrain, puisqu'on force les moustiques à entrer en contact avec l'échantillon.

Par cette technique, les moustiques seront en présence d'un appât et libres de voler.

On réalise un tunnel en moustiquaire (figure 19) constitué de deux compartiments séparés par l'échantillon à tester (comportant des trous de 1 cm de diamètre). D'un côté on place le cobaye et de l'autre cent moustiques femelles. Ces dernières sont laissées trois heures durant lesquelles on recense le nombre de moustiques dans chaque partie, puis on les isole et les nourrit pour déterminer la mortalité à 24 heures.

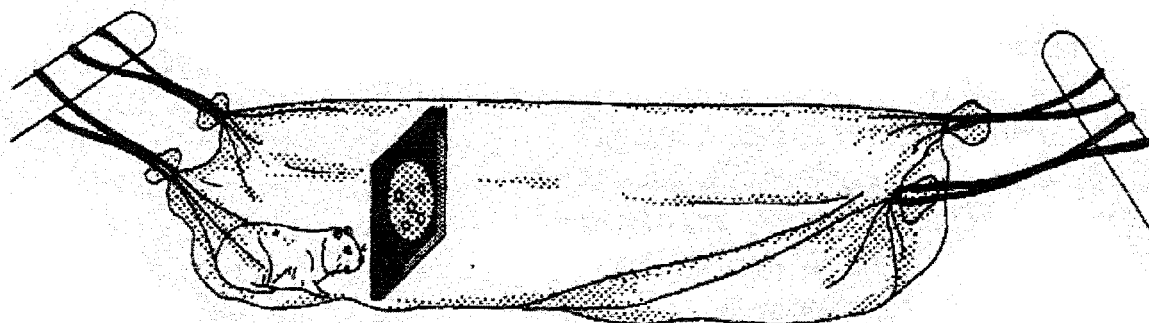


Figure 19 : Exemple d'un test d'efficacité insecticide utilisant la méthode du tunnel.

### 5.9.3 Les expérimentations sur le terrain

A la suite de ces expériences, si un candidat présente une amélioration de son activité par rapport aux produits déjà existants ou une meilleure tenue de ses propriétés antimoustiques vis à vis de différents traitements (lavage, vieillissement UV...), la seconde étape d'évaluation se déroule sur le terrain. Pour cela, on fait par exemple appel à des cases expérimentales, dans lesquelles on teste les moustiquaires dans des conditions normales d'utilisation (présence de volontaires, conditions climatiques, nuit...). La figure 20 décrit le principe général de ce genre de test.

Cela consiste à faire dormir deux volontaires sous une moustiquaire à l'intérieur d'une maison, spécialement conçue pour comptabiliser les moustiques. Ces derniers restent toutefois parfaitement libres de circuler où bon leur semble puisque leur sortie est toujours possible.

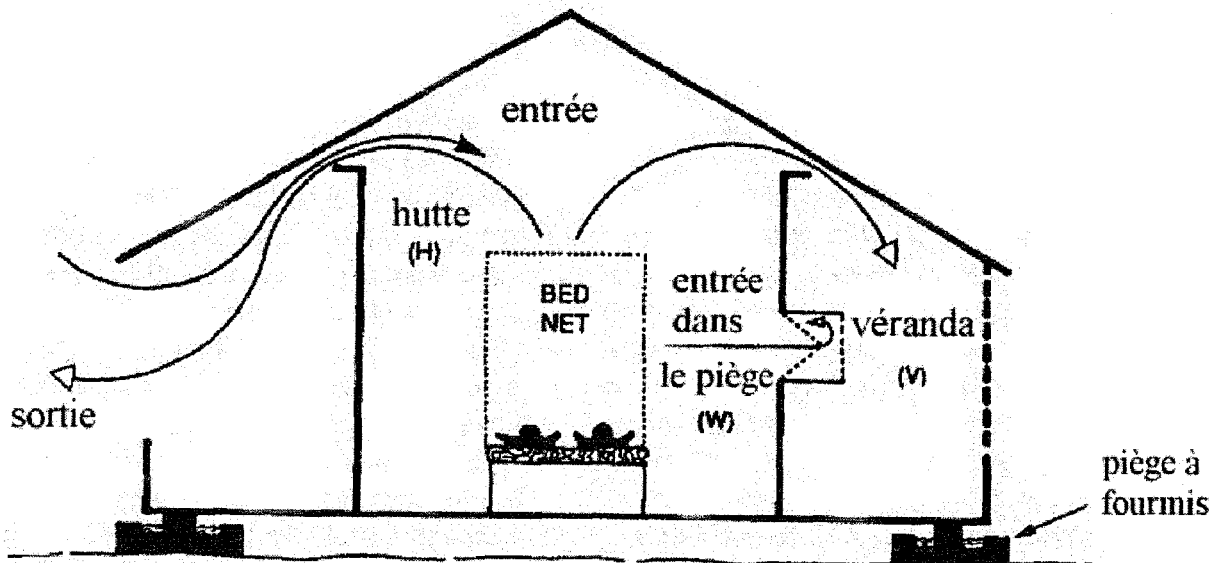


Figure 20 : Représentation schématique de la maison utilisée.

Pour éviter la perte des insectes morts ou assommés tombés sur le sol, la hutte est construite sur des pièges à fourmis, leurs prédateurs. Une fois dans la maison, quatre choix s'offrent à eux : ressortir, rester dans la hutte (H) près des personnes, aller dans la véranda (V) ou être dans le piège (W). Les moustiques sont alors récupérés et nourris par une

solution de glucose, puis on évalue le KD 60 et la mortalité au bout de 24 heures et le nombre de moustiques récoltés par nuit est donné par la relation :  $H + W + 2 V$ .

- 1 Nemoz G. Chimie pour le textile. Habillement.  
Lettres des sciences chimiques du CNRS L'actualité chimique p.56-61 1999
  
- 2 Le marché des bioactifs démarre en force.  
L'usine nouvelle p.40-43 1998
  
- 3 La mode bouleversée par les fibres high-tech.  
Capital 1998
  
- 4 Les vêtements aussi s'intéressent à notre santé.  
Capital Santé p.18-23 1998
  
- 5 Découvrez les tissus intelligents.  
L'express le magazine. 1998
  
- 6 Les textiles bioactifs entrent en action.  
L'usine nouvelle p.116-118 1997
  
- 7 Des vêtements actifs grâce aux tissus climatiques.  
L'usine nouvelle p.70-72 1997
  
- 8 Bourgeois M. Textiles bioactifs.  
L'industrie textile 1319 p.25-28 2000
  
- 9 Textiles fonctionnels.  
TUT 40 p.22-32 2001
  
- 10 Les tissus se mettent au parfum.  
Science et vie junior p.30-33 1999
  
- 11 Les textiles techniques pénètrent notre quotidien.  
L'usine nouvelle p.102-105 1998
  
- 12 Payne J.D. A durable antiodor finish for cotton textiles.  
Textile chemist and colourist 28(5) p.28-30 1996
  
- 13 Fibres textiles et tissus biologiques.  
N° spécial Pour la science 1999
  
- 14 Rencontres Science-Industrie-Industrie  
Textile de France/ L'usine nouvelle 1997/1998
  
- 15 Duclainoir C. Encapsulation et applications industrielles.  
L'actualité chimique p.24-27 2000
  
- 16 Kim Y.H. Sun G. Durable antimicrobial finishing of nylon fabrics with acid dyes and a quaternary ammonium salt.  
Textile Res.J. 71(4) p.318-323 2001
  
- 17 Nakashima T. Sakagami Y. Ito H. Matsuo M. Antibacterial activity of cellulose fabrics modified with metallic salts.

- Textile Res.J. 71(8) p.688-694 2001
- 18 Lee J.S. Jung Y.J. Kim Y.T Kim Y.M. Formation, properties and antimicrobial activity of a cotton xanthate-Cu(II)-metronidazole complex.  
Textile Res.J. 70(7) p.641-645 2000
- 19 Lemaire M. Boulan L. Collection printemps-été 2001 : Les tissus bactéricides bientôt en vogue.  
Lettre des sciences chimiques N°76 2001
- 20 Diz M. Infante M.R. Erra P. Antimicrobial activity of wool treated with a new thiol cationic surfactant.  
Textile Res.J. 71(8) p.695-700 2001
- 21 Sun G. Xu X. Bickett J.R. Williams J.F. Durable and regenerable antibacterial finishing of fabrics with a new hydantoin derivative.  
Ind.Eng.Chem.Res. 40 p.1016-1021 2001
- 22 Lee S. Cho J.S. Cho G. Antimicrobial and blood repellent finishes for cotton and non woven fabrics based on chitosan and fluoropolymers.  
Textile Res.J. 69(2) p.104-112 1999
- 23 Chung y.S. Lee K.K. Kim J.W. Durable press and antimicrobial finishing of cotton fabrics with acid citric and chitosan treatment.  
Textile Res.J. 68(10) p.772-775 1998
- 24 Seong H.S. Kim J.P. Ko S.W. Preparing chito-oligosaccharides as antimicrobial agents for cotton.  
Textile Res.J. 69(7) p.483-488 1999
- 25 Barbeleay D. Mieux utiliser les répulsifs pour se protéger des piqûres d'arthropodes.  
La revue prescrire 14(141) p.347-356 1994
- 26 Schreck CE. Haile DG. Kline DL The effectiveness of permethrin and DEET, alone or in combinaison, for protection against Aedes taeniorhychers.  
Am.J.Trop.Med.Hyg. 33 p.725-730 1984
- 27 Gupta R.K. Sweeney A.W Rutledge L.C. Cooper R.D. Frances S.P. Westrom D.R. Effectiveness of controlled release personal-use artgropod repellents and permethrin-impregnated clothing in the field.  
J.Am.Mosq.Control.Assoc. 3(4) p.556-560 1987
- 28 Sholdt L.L. Schreck C.E. Qureshi A. Mammino S. Aziz A. Qbal M.I. Field biossays of permethrin-treated uniforms and a new extended duration repellent against mosquitoes in Pakistan.  
J.Am.Mosq.Control.Assoc. 4(3) p.233-236 1988
- 29 Carnevale P. La protection du voyageur contre les piqûres d'arthropodes vecteurs.  
Bull.Soc.Path.Ex. 91 p.474-485 1998
- 30 Sholdt L.L. Schreck C.E. Mwangelwa M.J. Nondo J. Siocchiji V.J. Evaluations of

- 
- permethrin-impregnated clothing and their topical repellent formulation of DEET against tsetse flies in Zambia.  
Med.Vet.Entomol. 3 p.153-158 1989
- 31 Fradin M.S. Mosquitoes and mosquito repellents : a clinician's guide.  
Annals of Internal Medicine 128(11) p.931-940 1998
- 32 Lillie J.H. Scheck C.E. Rabe A.J. Effectiveness of personal protection against mosquitoes in Alaska.  
Med.Vet.Entomol. 25 p.475-478 1988
- 33 Rutledge L.C. Hooper R.L. Wirtz R.A. Gupta R.K. A field trial of ethyl hexanediol against aedes Dorsalis in Sonoma country, California.  
J.Am.Mosq.Control.Assoc. 5(3) p.374-376 1989
- 34 Izri A. Konate L. Dieng Y. Alcais A. Diop A. Faye M.L. Boudes-Michel C. Rousset T.T. Deniau M. Efficacité de l'association DEET (20%) et EHD (15%) contre les piqûres de moustiques.  
Bull.Soc.Pathol.Exot. 94(3) p.280-283 2001
- 35 Office of pesticides and toxic substances DEET pesticide registration standard.  
U.S Environmental protection agency 83pp.1980
- 36 Dogan E.B. Ayres J.W. Rossignol P.A. Behavioural mode of action of deet : inhibition of lactic acid attraction.  
Med.Vet.Entomol. 13 p.97-100 1999
- 37 Combemale P. La prescription des répulsifs.  
Médecine tropicale 61 p.99-103 2001
- 38 Qiu H. Jun H.W. McColl J.W. Pharmacokinetics, formulation and safety of insect repellent N,N-diethyl-3-methylbenzamide (DEET): A Review.  
J.Am.Mosq.Control.Assoc. 14(1) p.12-27 1998
- 39 Schreck C.E. McGovern T.P. Repellents and other personal protection strategies against aedes albopictus.  
J.Am.Mosq.Control.Assoc. 5(2) p.247-250 1989
- 40 Sikder N. Gopalan N. Prakash S. Mosquito repellency and toxicity of isomeric N,N diethyltolylacetamides.  
Indian J Med Res99 p.121-123 1994
- 41 Frances S.P. Cooper R.D. Popat S. Beebe N.W. Field evaluation of repellents containing DEET and AI3-37220 against Anopheles koliensis in Papua New Guinea.  
J.Am.Mosq.Control.Assoc. 17(1) p.42-44 2001
- 42 Marchio F. Insect repellent 3535 : A new alternative to DEET.  
SÖFW-Journal 122 p.478-485 1996
- 43 Qiu H. Jun H.W. Dzimirchi M.D. McCall J.W. Reduced transdermal absorption of N,N diethyl-m-toluamide from a new topical insect repellent formulation.
-

- 44 Rutledge L.C. Gupta R.K. Mehr Z.A. Buescher M.D. Reifenrath W.G. Evaluation of controlled-release mosquito repellent formulations.  
J.Am.Mosq.Control.Assoc. 12(1) p.39-44 1996
- 45 Domb A.J. Marlinsky A. Maniar M. Teomin L. Insect repellent formulations of N,N diethyl-m-toluamide (DEET) in a liposphere system : efficacy and skin uptake.  
J.Am.Mosq.Control.Assoc. 11(1) p.29-34 1995
- 46 Sadanandane C. Mathew N. Jambulingam P. Kolyanasundaram M. Laboratory and field evaluation of controlled release formulation of the insect repellents N,N diethyl-m-toluamide (DEET) et N,N diethylphenylacetamide (DEPA) against mosquito vectors.  
Indian J.Med.Res. 113 p.108-112 2001
- 47 Brown M. Hebert A.A. Insect repellents : An overview.  
Journal of the American Academy of Dermatology 36(2) Part 1 p. 243-249 1997
- 48 Dally S.D. Danan M. Fournier E. Toxicité des insecticides organiques : progrès récents.  
Archives des maladies professionnelles de médecine du travail et de sécurité sociale. 44(6) p.389-398 1983
- 49 Maibach H.I. Skinner W.A. Strauss W.G. Khana.A Factors that attract and repel mosquitoes on human skin.  
JAMA 196 p.263-266 1966
- 50 Gjullin C.M. Effect of clothing color on the rate of attack of Aedes mosquitoes.  
J.Econ.Ento. 40 p.326-327 1947
- 51 Hougard J.M Fontenille D. Chandre F. Darnet F. Carnevale P guillet P. Combating malaria vectors in Africa : current directions of research.  
Trends in Parasitology 18(7) p.283-286 2002
- 52 Thomson D'Allessandro Benett Malaria prevalence is inversely related to vector density in the Gambia West Africa.  
Trans.Roy.Soc.Trop.Med.Hyg. 88 p.638-643 1994
- 53 Belton P. An acoustic evaluation of electronic mosquito repellers.  
Mosquito News 45 p.752-755 1985
- 54 Jensen T. Lampmun R. Slameckea M.C. Novak R.J. Field efficacy of commercial antimosquito products in Illinois.  
J.Am.Mosq.Control.Assoc. 16(2) p.148-152 2000
- 55 Duffield P.A. Mothproofing with permethrin.  
Pestic.Sci. 8 p.279-283 1977
- 56 Miller J.E. Lindsay S.W. Armstrong J.R.M. Experimental hut trials of bednets impregnated with synthetic pyrethroid or organophosphate insecticide for mosquito control in the Gambia.  
Med.Vet.Entomol. 5 p.465-476 1991



- 57 Curtis C.F. Myamba J. Wilkes T.J. Comparaison of different insecticides and fabrics for anti-mosquito bednets and curtains.  
Med.Vet.Entomol. 10 p.1-11 1996
- 58 Curtis C.F. Manzava A.P. Comparaison of house spraying and insecticide-treated nets for malaria control.  
Bulletin of the World Health Organization 78(12) p.389-1400 2000
- 59 Hii J.L.K. Kanai L. Foligela A. Kan S.K.P. Beerkot T.R. Wirtz R.A. Impact of permethrin-impregnated mosquito nets compared with DDT house spraying against malaria transmission by *Anopheles farauti* and *An. Punctulatus* in the Solomon Islands.  
Med.Vet.Entomol. 7 p.333-338 1993
- 60 Knoeger A. Manchero M. Alarson J. Pesse K. Insecticide-impregnated bednets for malaria control : varying experiences from Ecuador, Colombia and Peru concerning acceptability and effectiveness.  
Am.J.Trop.Med.Hyg. 53 (4) p.313-323 1995
- 61 Fryauff D.J. Shaukry M.A. Hanafi H.A. Choi Y.M. Kamel K.E. Schreck C.E. Contact toxicity of permethrin-impregnated military uniforms to *Culex pipiens* (Diptera : Culicidae) and *Phlebotomus paputani* (Diptera : Psychodidae) : effects on laundering and time exposure.  
J.Am.Mosq.Control.Assoc. 12(1) p.84-90 1996
- 62 Gupta R.K. Rutledge L.C. Reifenrath W.G. Gutierrez L.A. Korte D.W. Resistance of permethrin to weathering in fabrics treated for protection against mosquitoes (Diptera Culicidae).  
J.Med.Entomol. 27(4) p.494-500 1990
- 63 Neviel C.G. Some E.S. Mung'ola V.O. Mutemiw A community randomly controlled trial of permethrin treated bednets in the reduction of severe life threatening malaria and mortality among Kenya children.  
Trop.Med.Int.Health p.139-146 1996
- 64 Bisha F.N. Kubaji A. Adjuik M. Williams L. Impact of permethrin-impregnated bednets on child mortality in Kassens-Nonkara district randomized controlled trial.  
Trop.Med.Int.Health 1996
- 65 Choi H.W. Breman J.G. Teutsch S.M. Lio S. Hightower A.W. Sexton J.D. The effectiveness of insecticide-impregnated bednets in reducing cases of malaria infection : a meta-analysis of published results.  
Am.J.Trop.Med.Hyg. 52(5) p.377-382 1995
- 66 D'Allessandro A. Insecticide treated bednets to prevent malaria.  
BMJ 322 p.249-250 2001
- 67 Miller J.E. Jones C.O.H. Nolunguru S. Curtis V. Lines J. A new strategy for treating nets. Part 2 : User's perceptions of efficacy and washing practices and their implications for insecticide dosage.  
Trop.Med.Int.Health 4(3) p.167-174 1999

- 68 Yuhannes K. Dulhunty J.M. Kaurhoutou C. Manuopangai V.T. Polyn M.K. Parks W.J. Williams G.M. Bryan J.H. Malaria control in Central Lalarita, Solomon Islands The use of insecticide impregnated bednets.  
Acta tropica 75 p.173-183 2000
- 69 Miller J.E. Buriyo A. Karugeila A. Lines J.D. A new strategy for treating nets : Part I : formulation and dosage.  
Trop.Med.Int.Health 4(3) p.160-166 1999
- 70 Lindsay S.W. Hossain M.I. Bennett S. Curtis C.F. Preliminary studies on the insecticidal activity and wash-fastness of twelve pyrethroid treatments impregnated into bednetting assayed against mosquitoes.  
Pestic.Sci. 32 p.397-411 1991
- 71 Elissa N. Curtis C.F. Evaluation of different formulations of deltamethrin in comparaison with permethrin for impregnation of netting.  
Pestic.Sci. 44 p.363-367 1995
- 72 Hossain M.I. Curtis C.F. Heikin J.P. Assays of permethrin-impregnated fabrics and bioassays with mosquitoes (diptera :Culicidae).  
Bull.Ent.Res 79 p.299-308 1989
- 73 Frances S.D. Sweeney A.W. Response of anopheles farauti to permethrin-treated net and cloth fabrics in the laboratory.  
J.Am.Mosq.Control.Assoc. 12 (2) p.321-324 1996
- 74 Miller J.E. Lindsay S.W. Armstrong J.R.M. Schellenberg J. Adiamah M. Jawana Curtis C.F. Village trial of bednets impregnates with wash-resistant permethrin compared with other pyrethroid formulations.  
Med.Vet.Entomol. p.943-946 1995
- 75 Masuh H. Seccacini E. De Licastro S.A. Zerba E. A new aqueous suspension concentrate formulation of cis permethrin and its insecticidal activity.  
Pest.Manag.Sci. 56 p.1073-1076 2000
- 76 Lindsay S.W. Hossain M.I. Bennett S. Curtis C.F. Preliminary studies on the insecticidal activity and wash-fastness of twelve pyrethroid treatments impregnated into bednetting assayed against mosquitoes.  
Pestic.Sci. 32 p.397-411 1991
- 77 Samson R.D. McKinney J.M. Gettliffe G. Insect Control Tent fabrics.  
Journal of Coated Fabrics 23 p.243-249 1994
- 78 Kitamura S. Nakoe K. Kotani K. Kune I. Film de paillage pour repousser les insectes.  
EP 0256201 1987
- 79 Kitamura S. Pellicule ou feuille expulsant les insectes.  
EP 0255566 1996
- 80 Article insectifuge possédant un aspect mouille au contact.  
WO 97/32474

- 81 Samson R. McKinney J. Russel J. Fabrics with insect repellent and a barrier.  
EP 0609600 1993
- 82 Samson R. Insect repellent tent fabric.  
EP 0605939 1994
- 83 Steltenkamp R. N-alkyl neoalkanamide insect repellents.  
EP 0367257 1989
- 84 Steltenkamp R. Eatar C. N-alkyl-néoalcanamides insectifuges, composition détergente, produit détergent, composition insectifuge, produit à usage domestique et parfum en contenant et procédé les utilisant.  
EP 2060506 1987
- 85 Steltenkamp R. N-aryl and N-cycloalkyl neoalkanamide insect repellents.  
EP 0499992 1992
- 86 Takedo M. Kakuda M. Takahashi T Composition de trioxane et agent pour rendre résistant aux insectes.  
EP 0342804 1989
- 87 Takedo M. Kakuda M Shimpo M. Composition hydrosopique pour rendre un matériau résistant aux insectes.  
EP 0340964 1989
- 88 Takedo M. Kakuda M Shimpo M. Takahashi T Agent composite et méthode pour rendre résistant aux insectes et son emballage.  
EP 0387 078 1990
- 89 Ingham P. King C. Procédé de traitement anti-insectes des tapis et textiles.  
WO 97/23682 1997
- 90 Hayashi Y. Itoh T. Protecteurs pour tissus.  
EP 0576270 1993
- 91 Samson R. McKinney J. Gettliffe G. Method for retaining permethrin in washable fabrics.  
EP 0731208 1996
- 92 Shono Y. Sekihachi K. Takahaschi M. Composition pour éloigner les athropodes.  
EP 0421593 1990
- 93 Abraham C. Compositions solides et liquides pour la dispersion d'un insectifuge à base de N-diéthyl-m-toluamide.  
WO 98/26658 1998
- 94 Leveau M. Bugat Papier de paillage antiparasitaire et son procédé de fabrication.  
FR 2501006 1981
- 95 Fellows A. Insect repellent.

- 95 Fellows A. Insect repellent.  
WO 89/03639 1989
- 96 Leftly S. Ingham P. King C. Procédé de traitement insectifuge pour tapis, textiles et produits isolants.  
WO 98/03718 1998
- 97 Platts L. Covering impregnated with insecticide.  
WO 99/21420 1999
- 98 Klufft P. Cornelis S. Article de recouvrement pour des lits et analogues et procédé pour sa confection.  
FR 2742977 1996
- 99 Sagar B. Wales D. Nelson G. Treating materials.  
WO 91/10772 1991
- 100 Ingham P. Rowan C. Procédé de traitement de moquettes et de textiles pour les rendre résistants aux attaques d'insectes.  
WO 91/19038 1991
- 101 Samson R. Method and means for increasing efficacy and wash durability of insecticide treated fabric.  
EP 0787851 1996
- 102 Aulenbacher F. Konrad A. Procédé d'appretage de fibres.  
WO 98/23807 1998
- 103 Fox Rodney T. A method for treatment of textile surfaces and compositions for use therein.  
EP 0257966 1987
- 104 Lauchenaver A. Improvements in and relating to articles providing a vapour phase activity.  
WO 92/10933 1992
- 105 Senecal R. Water-repellent insecticide for tent fabric.  
WO 98/18998 1998
- 106 Tucci R. Dry N. Slow-release insect-repellent formulations and uses.  
WO 95/17091 1995
- 107 Hougard J.M. Duchon S. Zaim M. Guillet P Bifenthrin : A useful pyrethroid insecticide for treatment of mosquito nets.  
J.Med.Entomol 39(3) p.526-533 2002

**Seconde partie : Greffage et polymérisation des CA par  
le biais des acides polycarboxyliques**

## Introduction

L'idée originelle de l'utilisation des acides polycarboxyliques pour la réticulation des cyclodextrines découle de l'ennoblissement textile et plus particulièrement du traitement d'infroissabilité de la cellulose. Dans ce procédé, les acides polycarboxyliques sont capables de réagir avec les fonctions hydroxyles de la cellulose, aboutissant à sa réticulation et donc à l'immobilisation des fibres. Etant donné que les cyclodextrines possèdent une structure chimique voisine de celle de la cellulose, l'idée qui a émané du laboratoire fut d'appliquer cette méthode au greffage de la cyclodextrine, où l'acide polycarboxylique estérifie d'un côté les fonctions hydroxyles des fibres et de l'autre celles de la cyclodextrine, réalisant ainsi un pontage entre les deux protagonistes.

Par ailleurs, nous verrons aussi dans le chapitre 6, qu'il est possible d'obtenir un greffage sur le polyester, qui pourtant ne présente aucune réactivité vis à vis des PCA. Ceci nous a conduit à établir que le greffage sur textiles, pouvait aussi s'accomplir par formation d'un copolymère de la CD et du PCA, qui adhère fortement au réseau des fibres.

Etant donné qu'un copolymère PCA/CD peut se réaliser, nous avons mis à profit ce phénomène pour faire réagir directement les acides polycarboxyliques et les cyclodextrines, sans la présence de fibres, pour synthétiser des polymères de CD, décrits dans le chapitre 7.

En résumé, à partir d'une même réaction de polycondensation et en adaptant les conditions opératoires, il est possible de concevoir par un procédé innovant, deux types de matériaux : des textiles porteurs de cyclodextrines et des polymères.

Nous présenterons dans cette seconde partie, les résultats expérimentaux obtenus d'une part pour le greffage de la CD sur les fibres et d'autre part pour la synthèse de polymères. Dans les deux cas, nous avons étudié les paramètres de synthèse qui sont principalement la température et la durée de réaction, mais aussi la proportion et la nature des réactifs. La caractérisation approfondie des textiles et des polymères est également présentée.

## CHAPITRE 6 : Etude du greffage des CD sur fibres cellulosiques et sur polyester.

### Partie A : Etude des paramètres de greffage.

Les premiers essais du greffage de la CD par les PCA sur le coton se sont avérés positifs. Le procédé innovant présente de nombreux avantages par rapport aux techniques de greffage des CD connues auparavant (réactifs bon marché, couramment utilisés, mise en œuvre simple...). Ces travaux ont donné lieu à la publication d'un brevet<sup>1</sup>.

Nous nous proposons dans ce présent chapitre, d'optimiser et d'étendre cette méthode à toute une gamme de fibres de nature diverse et également d'utiliser différentes techniques de caractérisation afin de prouver la présence de la CD sur nos textiles et d'étudier les propriétés des tissus ainsi greffés.

## I MATERIELS, METHODES ET REACTIFS

### 1.1 Les réactifs

Le mélange ternaire utilisé pour le greffage de la CD est composé de l'agent réticulant, du catalyseur et de la CD.

#### 1.1.1 Les CD

- ◆ l'  $\alpha$ , la  $\beta$  et la  $\gamma$  CD, Cavamax de Wacker-Chemie (Beughausen, Allemagne)
- ◆ l'hydroxypropyl- $\beta$ -CD (HP $\beta$ CD) de Roquette Frères (Lestrem, France). Sa modification consiste à substituer par le motif hydroxypropyle les fonctions hydroxyles. Son degré de substitution a été mesuré par spectrométrie de masse MALDI-TOF et a été trouvé égal à 4 ou 5 motifs par molécule de CD. La substitution se fait exclusivement sur les fonctions hydroxyles secondaires en position 2.

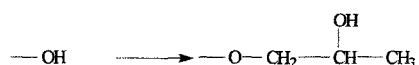


Figure 1 : Substitution mise en jeu pour l'obtention de l'HP CD.

♦ la  $\beta$  CD méthylée aléatoirement, en position 2 et 6 (RAMEB  $\beta$  CD), Cavasol de Wacker-Chemie. De la même manière que l'HP, son degré de méthylation maximal est de l'ordre de 12 groupes méthyles par unité de cyclodextrine.

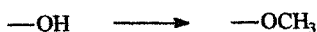


Figure 2 : Substitution mise en jeu pour l'obtention de la RAMEB CD.

### 1.1.2 Les PCA

Durant ces travaux sur l'infroissabilité des fibres naturelles, Yang<sup>2</sup> a mis en évidence que tous les acides polycarboxyliques ne répondaient pas de la même manière, en effet seuls ceux possédant au minimum trois fonctions carboxyliques et capables de former un anhydride à cinq ou six chaînons, procuraient la meilleure réticulation de la cellulose. C'est parmi ces derniers que nous avons principalement basé notre étude.

#### 1.1.2.1 Acides polycarboxyliques de fonctionnalité $f \geq 3$

Nom	Abréviation	Formule	Masse molaire (g/mol)	T° de fusion (°C)	Fournisseur
Acide citrique, monohydraté	CTR	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	210,94	152-154	Aldrich
Acide méso butane-1,2,3,4-tétracarboxylique	BTCA	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	234,16	196	Aldrich
Acide polyacrylique	PAA	$\left( \text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right)_n$	2000	-	Aldrich

#### 1.1.2.2 Diacides



Nom	Abréviation	Formule	Masse molaire (g/mol)	T° de fusion (°C)	Fournisseur
Acide malonique	Mal	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	104,06	135-137	Jansen Chimica
Acide glutarique	Gly	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	132,12	95-98	Jansen Chimica
Acide oxalique	Oxa	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	90	190	Labos

### 1.1.3 Les catalyseurs

Welch<sup>34</sup> a pu démontrer que les catalyseurs les plus adaptés à la finition textile sont ceux à base de phosphate.

Nom	Formule	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur
dihydrophosphate de sodium monohydraté	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	137,99	Aldrich
hypophosphite de sodium monohydraté	$\text{NaH}_2\text{PO}_2$	105,19	Aldrich
monohydrophosphate de sodium	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	141,96	Aldrich

### 1.2 Les textiles

Deux familles de fibres ont été également testées, à savoir les fibres naturelles (le coton) et les fibres synthétiques (le polyester). Le tableau 1, regroupe les diverses caractéristiques des étoffes.

Abréviation	Grammage (g/m <sup>2</sup> )	Taux d'empport (%)	Texture
CS	100	110	Coton standard tissé
CT	107	136	Coton tulle
TB	110	100	Chevron bariolé tissé de coton/polyester (67/33)
PEH	160	90	Polyester tissé
PM	29	150	Polyester tulle

Tableau 1 : Caractéristiques des fibres utilisées durant l'étude.

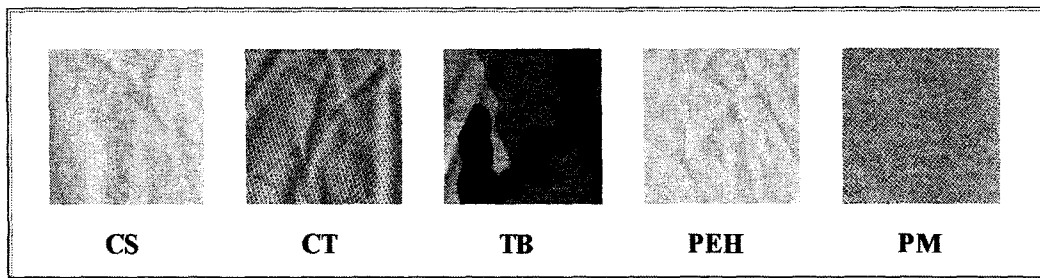


Figure 3 : Les différentes étoffes.

### 1.3 La quantification du greffage

#### 1.3.1 Le taux d'emport ( $\tau$ )

Le taux d'emport permet d'évaluer la quantité de solution absorbée par 100 grammes de textile. Sa détermination s'effectue en imprégnant l'échantillon par de l'eau, puis de l'exprimer à pression donnée et enfin de le peser. Ceci est répété 10 fois.

$$\text{Nous avons alors : } \tau = \frac{m_f}{m_i} * 100$$

Plus il sera élevé, plus la quantité de réactifs sur le tissu sera importante. Ce facteur est déterminant vis à vis du taux de greffage.

#### 1.3.2 Le gain de poids

La quantification du greffage se fait par une méthode gravimétrique, c'est à dire que nous mesurons le gain de poids occasionné par le greffage. L'échantillon avant et après traitement est placé à 100°C pendant une heure puis refroidi dans un dessiccateur pendant trente minutes et enfin pesé. Nous évaluons le gain de poids par :

$$\% \text{ gain de poids} = \frac{m_f - m_i}{m_i} * 100$$

avec  $m_i$  et  $m_f$  la masse de l'échantillon avant et après traitement.

Le taux de CD greffée est calculé par la différence de gain de poids entre une étoffe traitée par la formulation PCA/catalyseur/CD et une autre étoffe (témoin) traitée par le mélange PCA/catalyseur, dans les mêmes conditions.

$$\% \text{ gain de poids en CD} = \% \text{ gain de poids avec CD} - \% \text{ gain de poids sans CD.}$$

Il est à noter que par cette méthode gravimétrique, nous évaluons le gain de poids avec une incertitude de  $\pm 1,5\%$ . Cette imprécision provient de la pesée elle-même et de l'incertitude sur le taux d'empot ( $\pm 5\%$ ).

### 1.3.3 Le pourcentage massique

Le pourcentage massique s'exprime par :  $\% \text{ massique} = \frac{m_f - m_i}{m_f} * 100$ . Contrairement au pourcentage de gain de poids, d'une part il ne peut être supérieur à 100% et d'autre part, il quantifie la quantité de matière greffée pour 100 grammes de textile traité, alors que le pourcentage de gain de poids donne le greffage pour 100 grammes de tissu vierge.

### 1.4 La méthode expérimentale de greffage

La manipulation nécessite une chaîne de finition textile classique et consiste en cinq étapes, comme le montre la figure 4 :

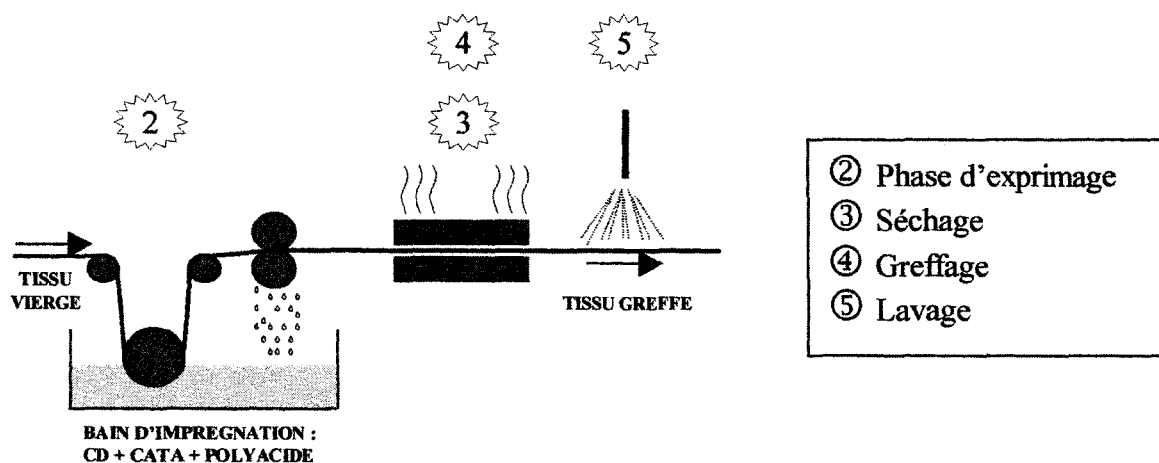


Figure 4 : Représentation schématique de la rame de finition textile.

1) Préparation de la solution aqueuse d'impregnation renfermant l'agent réticulant, le catalyseur et la CD, de proportion (w/v) respectives X/Y/Z.

2) L'échantillon (15x30 cm ou 30x30 cm) une fois imprégné, subit la phase d'exprimage à l'aide d'un foulard, de vitesse de défilement et de pression modulables, permettant «d'essorer» le surplus de formulation, tout en contrôlant le taux d'empot des

textiles. Nous emploierons par la suite l'expression foulard ( $x; y$ ) où  $x$  correspond à la vitesse (m/min) et  $y$  à la pression (bars).

3) L'échantillon est étendu sur un cadre à picots puis séché lors d'un premier passage dans une rame textile à 90°C.

4) Dans un deuxième passage à température plus élevée et pendant un temps déterminé, le greffage (ou la fixation) est réalisé.

5) Un lavage abondant à l'eau chaude des étoffes élimine les réactifs non fixés en excès.

### 1.5 L'équipement

La figure 5 décrit le matériel employé au laboratoire, qui se compose d'un foulard horizontal et d'une étuve ventilée séparé. Un exemple (figure 6) de rame de finition semi industrielle, qui permet un travail en continu (les références des appareils sont en annexe 3).



Figure 5 : foulard à gauche, échantillon sur le cadre à picots, prêt à être introduit dans la rame à droite (Roaches International).

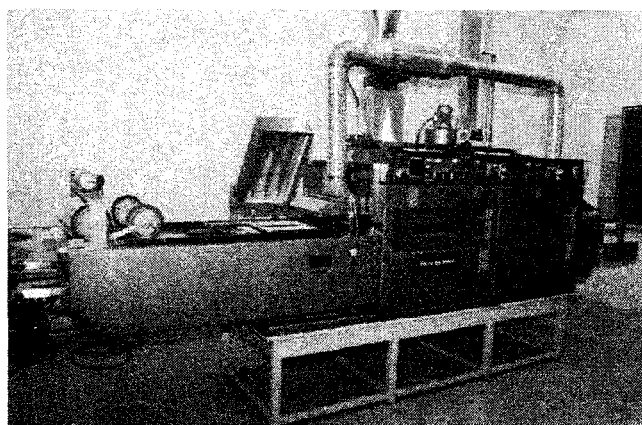


Figure 6 : Rame de finition semi industrielle (Benz).

## II RESULTATS PRELIMINAIRES

### 2.1 Greffage sur coton

#### 2.1.1 La réaction

Le mécanisme de greffage de la CD sur les fibres textiles se déroule en quatre étapes :

1) Sous l'effet de la chaleur et de la présence de catalyseur, deux des fonctions carboxyliques du PCA se déshydratent pour former un anhydride cyclique de cinq à six chaînons.

2) L'anhydride formé réagit avec une première fonction hydroxyle appartenant à la cellulose, pour former une liaison ester et libérer ainsi la deuxième fonction acide.

3) De nouveau, le PCA présente deux fonctions carboxyliques, qui peuvent à leur tour sous l'effet de la chaleur et du catalyseur, se cycliser en un deuxième anhydride.

4) A ce niveau, soit les fonctions hydroxyles de la cellulose réagissent pour réticuler les chaînes de coton entre elles, soit c'est la CD, qui se condense et nous obtenons alors le macrocycle, lié ainsi de manière covalente au textile.

Cette étape élémentaire est le premier stade de la polycondensation, par la suite sa propagation conduit à la synthèse d'un textile porteur de CD ou d'un copolymère réticulé. En effet la fonctionnalité moyenne ( $f$ ) du mélange des deux types de réactifs que sont les acides polycarboxyliques (au minimum possédant trois fonctions acides) et les CD (21 fonctions hydroxyles), étant élevée et supérieure à trois, selon les bases établies de la chimie des polymères<sup>5</sup>, la réticulation est alors inévitable.

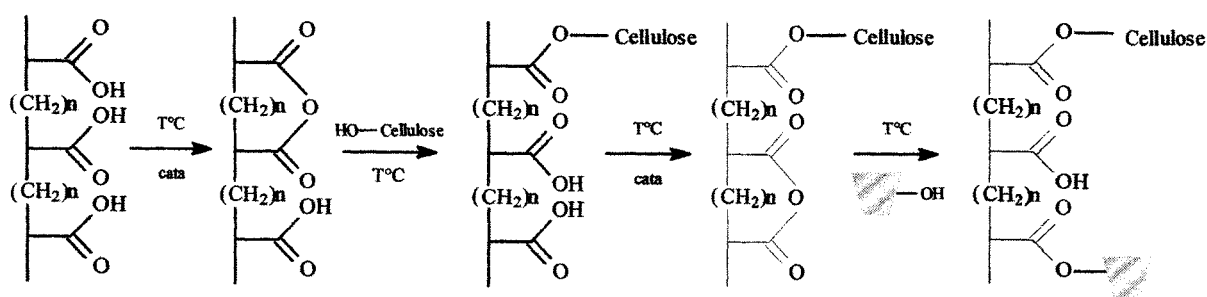
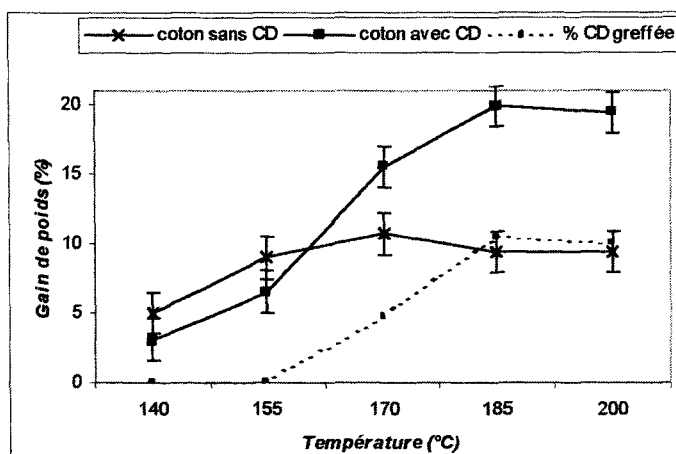


Figure 7 : Schéma réactionnel du greffage de la CD sur le coton pour un PCA de  $f \geq 3$ .

### 2.1.2 Mise en évidence du greffage de la CD

Nous comparons d'une part le greffage du PCA seul et d'autre part le greffage du mélange PCA + CD. Les gains de poids des étoffes respectives sont mesurés et leur différence correspond au pourcentage de CD greffée.



Graphique 1 : Fonctionnalisation du coton en fonction de la température. Conditions  $CTR/Na_2HPO_4$  10/3 et  $CTR/Na_2HPO_4/\beta CD$  10/3/10 foulard (1,5,2) séchage 3 min 90°C fixation 5 min.

Nous pouvons voir à partir du graphique 1, que jusqu'à 160°C les deux courbes évoluent parallèlement. En effet le gain de poids augmente de 5% lorsque la température passe de 140 à 160°C. Par contre, quand nous dépassons 160°C, l'amplitude entre les deux tracés ne cesse de croître. Ainsi la courbe relative au greffage du PCA seul se stabilise aux alentours de 10%, alors que celle qui correspond aux échantillons fonctionnalisés en présence de CD, augmente plus la température est élevée, pour finir par un palier à 20%, à partir de 185°C.

Le gain de poids maximum est limité par la quantité de réactif déposé sur le textile lors du foulardage. C'est pourquoi pour les deux courbes, avec ou sans CD, nous pouvons observer la présence d'un palier. L'existence d'une valeur de palier plus importante pour la CD peut s'expliquer par le fait que dans la solution, la concentration en réactifs (hormis le catalyseur) est plus élevée pour l'expérience avec CD que celle sans CD. En effet, nous avons respectivement 20 et 10 grammes pour 100 mL. Comme le taux d'emport est d'environ de 100%, les gains de poids pourraient atteindre au maximum 20 et 10%. Les

gains de poids obtenus lors de cette expérience sont proches de ces valeurs, ce qui nous permet d'en déduire que le rendement de greffage avoisine les 100%.

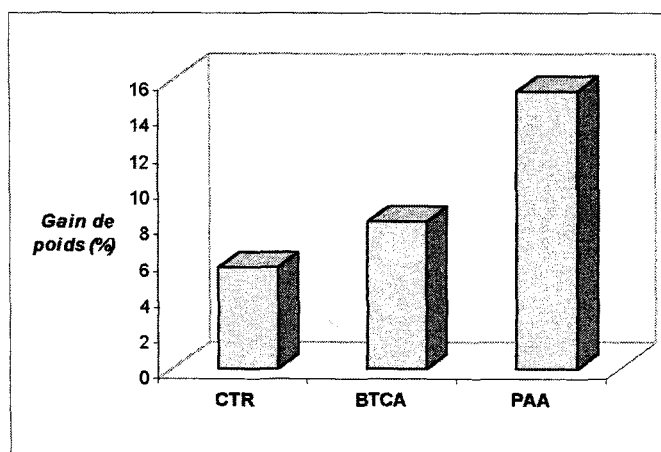
En résumé pour les faibles températures, seule la réaction des PCA avec la fibre se produit, par contre plus la température augmente, l'estérification du PCA par la CD est de plus en plus possible. L'expérience démontre ainsi que la polycondensation entre les PCA et la CD, requiert une énergie d'activation supérieure à celle entre le PCA et la fibre.

En conclusion, bien que la cellulose et la CD possèdent des structures chimiques voisines, celles ci n'ont pas la même réactivité vis à vis des PCA et explique ainsi l'ordre de la séquence réactionnelle.

### 2.1.3 Résumé des travaux antérieurs

Des travaux préliminaires<sup>6</sup> ont commencé à étudier la réaction de greffage de la CD par les PCA sur le coton. Ils ont permis de sélectionner parmi le choix de réactifs, les candidats les plus prometteurs quant au greffage de la CD et répondant au mieux aux exigences économiques fixées.

L'efficacité des trois PCA les plus courants à savoir le CTR, le BTCA et le PAA a été évaluée.



Graphique 2 : Greffage de la CD sur le coton en fonction du PCA ( $[PCA]=100$  g/L et  $[NaH_2PO_2]=60$  g/L).

Comme pour le traitement d'infroissabilité l'acide tétrafonctionnel (BTCA) surpasse le triacide (CTR). Par contre, il a été observé que bien que le PAA seul réagissait

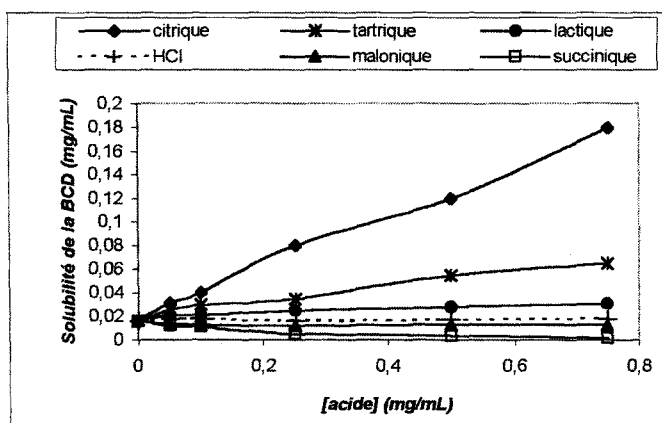
très mal avec le coton, celui ci en présence de CD occasionne des taux de greffage supérieurs à ceux obtenus avec le BTCA et le CTR.

L'étude comparative des différents catalyseurs a mis à jour que le rendement de greffage dépendait à la fois du PCA et du catalyseur. En effet il n'existe pas de catalyseur universel mais des couples PCA/catalyseur. Ainsi nous obtenons les associations suivantes : CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , BTCA/ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  et PAA/ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

## 2.2 Solubilisation des CD en présence des PCA

Il est à noter que la faible solubilité des CD, notamment celle de la  $\beta$  CD, est un facteur limitant dans certaines applications. Ceci pourrait être le cas pour le greffage sur textiles, puisque le taux de greffage en CD sera directement dépendant de la quantité de CD imprégnée sur l'étoffe.

Or il est établi au travers de la littérature, qu'en présence d'acides, les CD voient leur solubilité augmenter, particulièrement en présence d'hydroxyacides. En effet Fenyvesi<sup>7</sup> a évalué la capacité de divers acides tels que l'acide chlorhydrique, l'acide malonique et succinique (diacides non hydroxylés), l'acide citrique, lactique et tartrique (hydroxyacides) sur la possibilité de former un complexe avec les CD, par le biais duquel l'amélioration de la solubilité est visible.



Graphique 3 : Solubilité de la  $\beta$  CD en présence de divers acides après agitation de 2 jours à 28°C.<sup>7</sup>



Fenyvesi en a conclu que l'ajustement du pH par l'ajout d'un acide inorganique n'avait aucune influence. Les diacides sans fonctions hydroxyles produisaient l'effet inverse de celui attendu (dû à la précipitation du complexe acide/CD). Enfin que le CTR est la molécule donnant le meilleur accroissement de la solubilité. Par leur groupement hydroxyle, les hydroxyacides interagissent avec le système des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de la  $\beta$  CD, responsable de sa faible solubilité, ces dernières ainsi perturbées, autorisent une plus grande hydrosolubilité. Ce phénomène intervient sans affecter les propriétés d'inclusion de la cyclodextrine.

Par des études thermodynamiques, Germain et ses collaborateurs<sup>8</sup> ont démontré que plus la concentration en CTR augmentait, plus la solubilité de la  $\beta$  CD s'accroît.

[CTR] (g/L)	0	10	25	50	70	100,3	140,1	192
Solubilité apparente (g/L)	20,1	32,9	50,9	83,5	109,8	140,9	182,6	223,3

Tableau 2 : Solubilité de la CD sous ses différentes formes en fonction de la concentration en CTR à 25°C.

### 2.3 Réactivité des PCA

Bien que la réticulation de la cellulose par les acides polycarboxyliques soit largement utilisée au niveau industriel, il y a toujours des recherches sur le plan fondamental pour éclaircir son mécanisme. En effet la littérature, comme cela est décrit dans le chapitre 4, est riche en travaux étudiant le schéma réactionnel et l'intervention des différents réactifs. Parmi ces derniers, Welch<sup>3</sup> et Yang<sup>2</sup> furent les premiers à prouver que la réaction comportait deux stades élémentaires, à savoir la déshydratation de l'acide en anhydride à cinq ou six chaînons et la condensation des fonctions hydroxyles de la cellulose sur cet anhydride. Les discussions actuelles portent sur le rôle effectif du catalyseur dans les deux étapes.

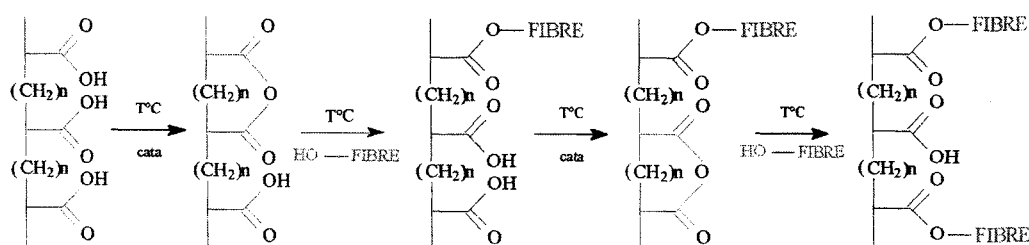


Figure 8 : Réticulation du coton par les PCA.

Nous avons tenté de mettre en évidence ce mécanisme par ATG, puisque si formation d'anhydride il y a, le thermogramme indiquera une perte imputable à l'élimination d'une molécule d'eau.

### 2.3.1 Dégradation thermique des acides polyfonctionnels

Par des mesures en DSC ou en ATG, Trask-Morell<sup>9</sup> a caractérisé une série de PCA de fonctionnalités et de structures chimiques diverses pour sélectionner l'acide subissant le moins de dégradation vis à vis des conditions opératoires appliquées pour l'infroissabilité des fibres naturelles. Il s'est notamment intéressé à l'acide citrique et butane tétracarboxylique, les courbes DSC ont montré que le premier fond vers 150°C puis se décompose entièrement sans laisser de résidu, quant au deuxième sa fusion est à 190°C mais sa dégradation est plus lente et plus prolongée dans le temps, laissant ainsi un résidu capable de réagir à haute température avec les hydroxyles de la cellulose. Il a également suivi la libération de molécules d'eau par les thermogrammes ATG mais il s'est rendu compte que pour le CTR, aucun changement notable n'a pu être visible. Pour le BTCA un léger épaulement de la dérivée ATG serait synonyme du dégagement de deux molécules d'eau.

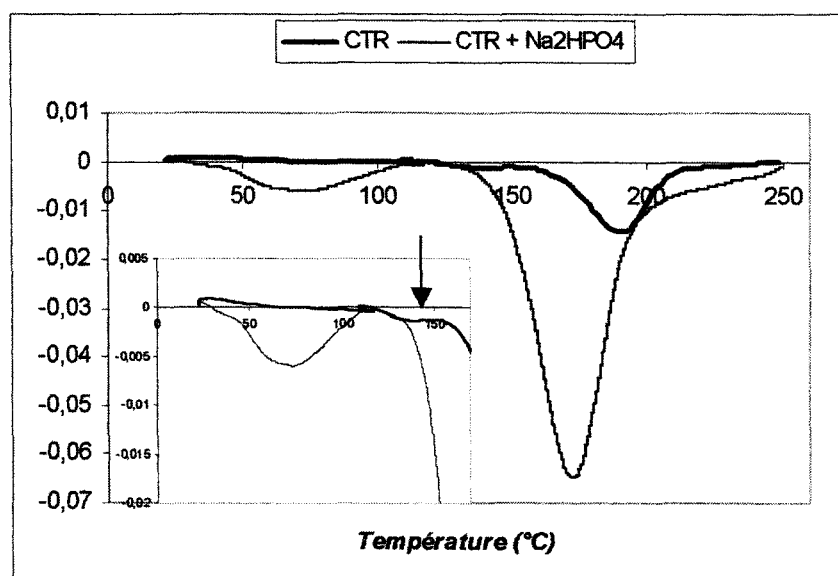
Dans notre cas l'acide citrique présente deux pertes de masse, l'une faible aux alentours de 140°C l'autre très importante à 190°C, relative à sa dégradation. A partir de la valeur du premier saut, nous avons calculé le nombre de moles d'eau, en le comparant au nombre initial de moles de CTR nous nous apercevons qu'ils sont identiques, ce qui supposerait que cet épaulement correspond à la libération de molécules d'eau venant de la formation de l'anhydride ou de la transformation de l'acide citrique en acide aconitique.

Quant au thermogramme du BTCA lui aussi comporte deux sauts, l'un à 200°C et l'autre à 180°C, le même calcul a été effectué et cette fois ci approximativement une molécule d'eau semble se détacher ( $n_{\text{BTCA initial}} = 4,69 \cdot 10^{-5}$  mole et  $n_{\text{1er saut}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$  mole).

A signaler que pour le PAA, la forme obtenue des thermogrammes ne permet pas leur analyse.

### 2.3.2 Dégradation thermique des acides polyfonctionnels en présence de catalyseur

La littérature sur l'ennoblissement textile<sup>10</sup>, appropriée au catalyseur la capacité de réduire la température de formation de l'anhydride. C'est ce que nous avons voulu mettre en évidence, en réalisant l'ATG de mélange PCA/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 10/3.



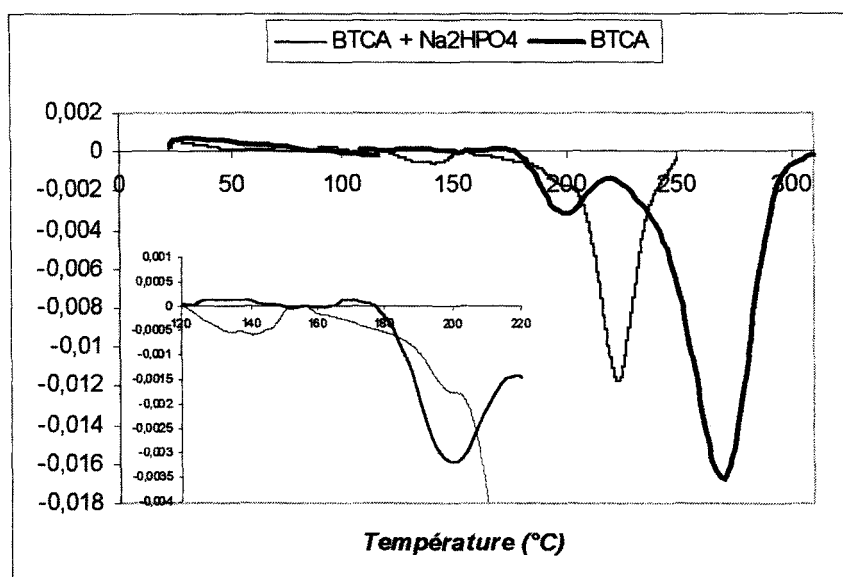
Graphique 4 : Dérivée de la courbe ATG pour le CTR seul ou en présence de catalyseur. (10°C/min jusque 110°C puis 5°C/min sous atmosphère d'air)

Sur le graphique 4, nous pouvons retrouver par la dérivée de la courbe ATG de l'acide citrique, les deux températures de dégradation de l'acide, citées précédemment, à savoir 190°C, correspondant à la dégradation et 140°C correspondant à la formation de l'anhydride.

En présence du catalyseur, nous observons d'une part un décalage vers les plus basses températures de ces deux pics. En effet la dégradation se produit avec une

température inférieure de  $15^{\circ}\text{C}$  ( $175^{\circ}\text{C}$ ) par rapport à l'acide seul, quant au pic relatif à la perte d'eau, il voit sa température divisée par deux ( $75^{\circ}\text{C}$ ).

D'autre part l'amplitude de la dérivée de ce dernier est différente si le catalyseur est présent ou pas, puisque sans catalyseur, le pic se confond avec la courbe et nécessite un agrandissement, tandis qu'avec catalyseur, il apparaît plus clairement.



Graphique 5 : Dérivée de la courbe ATG pour le BTCA seul ou en présence de catalyseur. ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusque  $110^{\circ}\text{C}$  puis  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sous atmosphère d'air)

De nouveau, la présence de catalyseur permet une diminution de la température de dégradation du polyacide, qui passe de  $275^{\circ}\text{C}$  sans catalyseur à  $225^{\circ}\text{C}$ . Pour la formation de l'anhydride, le catalyseur la réalise pour une température de  $130^{\circ}\text{C}$  contre  $200^{\circ}\text{C}$  pour le BTCA seul.

Néanmoins deux différences de comportement apparaissent vis à vis du CTR. La première est relative au fait que le pic de l'anhydride est plus marqué dans le cas du BTCA, que ce soit lors d'un travail avec ou sans catalyseur. L'interprétation est imputable à la meilleure réactivité du tétraacide, qui se cyclise plus facilement.

La deuxième concerne la différence de température de la formation de l'anhydride. Etant donné comme nous l'avons dit juste avant, le BTCA est plus réactif, le pic de la perte d'eau aurait dû apparaître à une température plus faible que celle du CTR, hors ici c'est l'inverse qui se produit.

Pour expliquer ce phénomène, nous avons émis une hypothèse, qui implique une intervention à deux stades distincts du catalyseur. Dans la littérature, aujourd'hui il existe encore de nombreuses controverses sur le rôle effectif du catalyseur. Toutefois le schéma réactionnel le plus couramment utilisé est celui de Gillingham<sup>11</sup>, décrit par la figure 9.

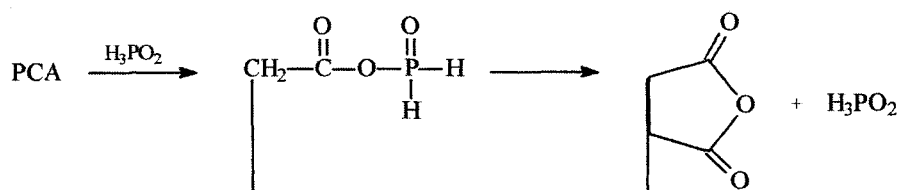


Figure 9 : Formation de l'anhydride en présence de catalyseur.

Le catalyseur réagit en premier avec le polyacide pour former un ester activé, ce dernier autorise une attaque plus aisée de l'hydroxyle de la deuxième fonction acide et donc une cyclisation plus facile.

Dans le cas de l'acide citrique, la plus faible température obtenue pour le pic, serait le fruit de la perte d'eau lors de la formation de l'ester avec le catalyseur, ce qui expliquerait le fait que la température soit inférieure à 100°C, température trop petite pour être celle de la conception d'un anhydride. Par contre le thermogramme ne révèle pas de pic pour la réelle réalisation de l'anhydride.

Tandis que pour le BTCA, étant plus réactif, il se cyclise très rapidement seul et le catalyseur doit uniquement entrer en jeu pour réguler le pH et ne forme ainsi pas d'ester activé. Par conséquent, le stade de l'ester n'apparaît pas sur le graphique, donc pas de pic à faible température mais simplement un pic à une température supérieure, correspondant à la création de l'anhydride. De plus la température à laquelle ce phénomène se produit est plus réaliste et est conforme aux données de la littérature.

### III RESULTATS EXPERIMENTAUX

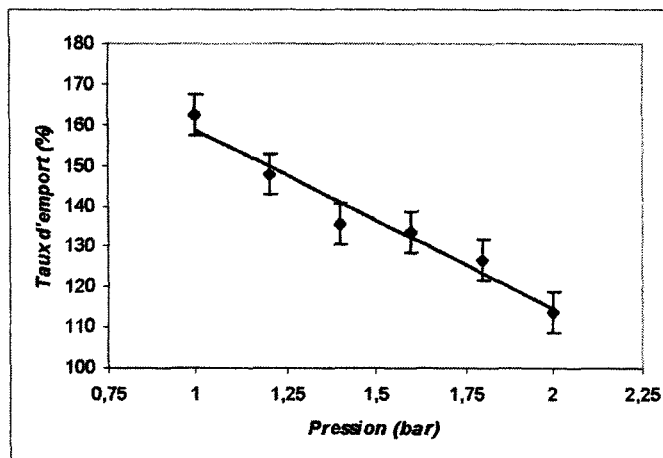
#### 3.1 Optimisation du greffage sur le coton

### 3.1.1 Paramètres de foulardage

L'expérience consiste à évaluer l'impact de la pression appliquée au foulard sur le taux d'emport du coton. En fait avant de s'intéresser à l'influence des conditions opératoires, tels que le temps ou la température sur le greffage, il faut connaître la quantité des réactifs préalablement imprégnée sur le textile. Ceci est déterminé à partir de la mesure du taux d'emport.

En effet le taux d'emport est le paramètre qui va déterminer le taux de greffage, puisqu'il va réguler la proportion de matière déposée sur le textile. Autrement dit, plus le taux d'emport sera important, plus il y aura de réactifs appliqués et plus le greffage aura la possibilité d'atteindre des taux importants.

Or, il est bien établi que le taux d'emport d'un textile dépend non seulement de la nature des fibres, de la texture et des caractéristiques de l'étoffe et enfin de la pression exercée entre les rouleaux du foulard. Ce dernier paramètre va permettre de réguler le taux d'emport en éliminant plus ou moins l'excès de solution imprégnant l'étoffe : c'est l'exprimage. La manipulation suivante consiste donc à mesurer le taux d'emport en fonction de la variation de la pression appliquée au foulard.



Graphique 6 : Evolution du taux d'emport en fonction de la pression appliquée entre les rouleaux pour le coton standard.

Sur le graphique 6, nous constatons que le taux d'emport répond linéairement à la pression appliquée. La progression vers des pressions élevées entre les rouleaux, fait chuter le taux d'emport de 165 à 115%, pour respectivement un et deux bars.

Par la suite de notre étude, nous avons opté pour une pression de 2 bars pour le coton, qui génère une imprégnation convenable des réactifs et une homogénéité et reproductibilité du greffage de la CD.

### 3.1.2 Comparaison entre les PCA de fonctionnalité $f=2$ et $f>2$

Comme nous avons pu le voir dans la partie bibliographique, les diacides sont peu performants dans le traitement de finition du coton. Nous les avons comparés à l'acide citrique dans le cas du greffage de la CD.

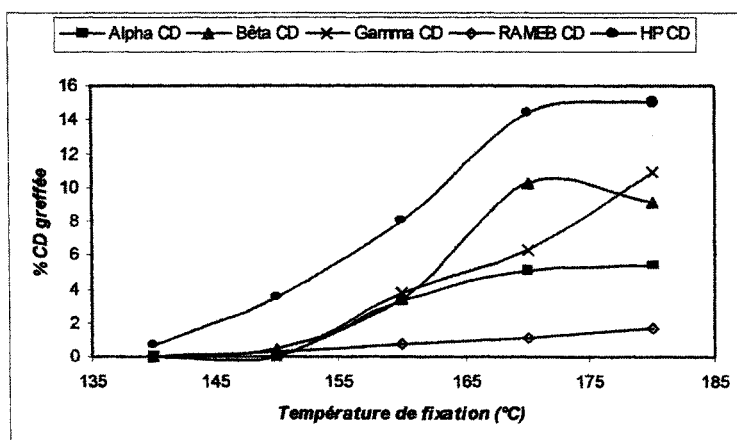
Acide	Gain de poids (%)		% CD greffée
	Echantillon 10/3/0	Echantillon 10/3/10	
Oxalique	3	5	2
Malonique	3,1	5,6	2,5
Glutarique	5	7,6	2,6
CTR	8	17	9

Tableau 3 : Conditions acide/ $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\beta\text{CD}$  10/3/0 ou 10/3/10 foulard (1,2) séchage 5 min  $90^\circ\text{C}$  fixation 5 min  $180^\circ\text{C}$ .

Quelquesoit la longueur de la chaîne aliphatique du diacide, le taux de greffage de la cyclodextrine plafonne aux alentours de 2 contre 9% pour le CTR. Tout comme pour le traitement anti-froissage, les diacides sont peu performants dans la réaction de greffage des CD. Ceci s'explique par leur incapacité à former les anhydrides cycliques successifs, qui interviennent dans cette réaction (voir le mécanisme décrit précédemment).

### 3.1.3 Influence de la température sur le greffage des CD

Pour les différentes CD natives, ainsi que deux de leurs dérivés (l'HP  $\beta$  CD et la RAMEB  $\beta$  CD), nous avons évalué l'impact sur le greffage du macrocycle, premièrement de la température de fixation puis dans un deuxième temps de la durée de fixation.

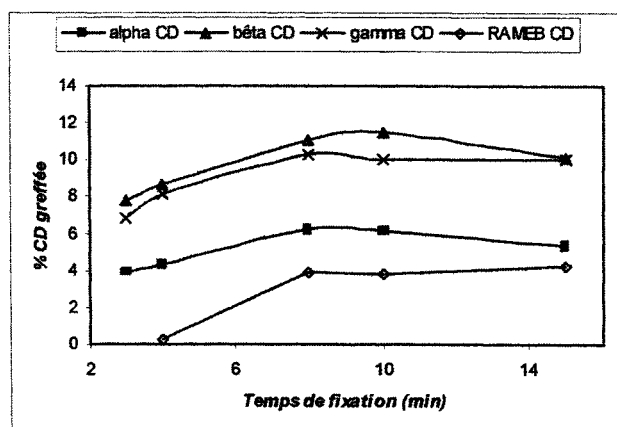


Graphique 7 : Greffage des différentes CD sur tulle coton en fonction de la température. Conditions CTR/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/CD 10/3/10 foulard (1,2) séchage 4 min 90°C fixation 5 min.

Le graphique 7 révèle que les CD n'adoptent pas le même comportement et peuvent être classées en trois catégories. La première correspond à l'HP β CD, qui réagit dès 140°C et atteint un palier supérieur aux autres CD, de l'ordre de 15%. La deuxième regroupe les CD natives, à savoir l'α CD, la β CD et la γ CD, dont le greffage débute aux environs de 155°C. Et enfin la troisième constituée de la RAMEB β CD, dont la fonctionnalisation ne dépasse pas les 2%, quel que soit la température appliquée.

Nous pouvons établir le classement suivant : HP β CD >> β CD, γ CD > α CD >> RAMEB β CD.

### 3.1.4 Influence du temps de fixation sur le greffage des CD



Graphique 8 : Greffage des différentes CD sur tulle coton en fonction du temps. Conditions CTR/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/CD 10/3/10 foulard (1,2) séchage 4 min 90°C fixation 170°C pour l'α, la β et la γ et 190°C pour la RAMEB.



L'allure générale des courbes obtenues sur le graphique 5 est similaire pour les CD natives. Elle se décompose d'une croissance au cours des six premières minutes. En effet c'est dans cette zone que la variation du gain de poids est la plus marquée. Ensuite nous observons la stabilisation progressive du tracé pour aboutir au plateau, correspondant à 10 minutes de réaction pour toutes les CD.

L'allongement du traitement thermique n'affecte pas l'ordre de réactivité des CD. La  $\beta$  CD et la  $\gamma$  CD réagissent dans les mêmes proportions et donnent les meilleurs résultats, elles dominent l' $\alpha$  CD, qui elle-même surpasse la RAMEB  $\beta$  CD. A noter que pour l' $\alpha$  CD, contrairement aux autres, sa phase de croissance s'étale au-delà de six minutes.

### 3.1.5 Analyse et interprétation des résultats

Les études du taux de greffage en fonction de la température ou du temps de réaction, nous ont permis de mettre en évidence, premièrement que la taille de la cavité n'influe pas la fonctionnalisation. En effet les trois CD natives se fixent sur le coton. Bien que la  $\beta$  CD et la  $\gamma$  CD possèdent quasiment la même réactivité, la réaction entre le PCA et l' $\alpha$  CD, génère des textiles porteurs de CD en moindre quantité. Souvent le gain de poids pour l' $\alpha$  CD est la moitié de celui de la  $\beta$  CD et la  $\gamma$  CD. Cependant aucune interprétation plausible n'a pu être émise pour expliquer ce phénomène.

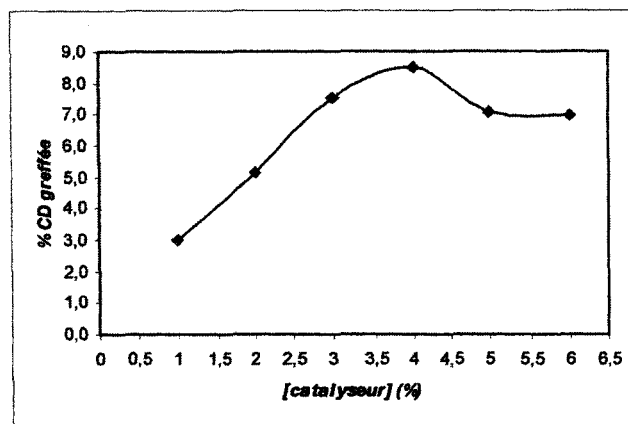
Deuxièmement, le fait de substituer les fonctions hydroxyles des CD natives affecte la fonctionnalisation, soit positivement pour l'HP  $\beta$  CD, soit négativement pour la RAMEB  $\beta$  CD.

En effet le greffage de l'HP  $\beta$  CD n'est pas handicapé par la modification des hydroxyles de la CD, puisque ce dérivé procure la meilleure réactivité (actif à partir de 140°C) et le meilleur taux de CD greffée (15%). La substitution consiste à apporter des bras hydroxypropyles permettant d'une part d'éloigner les sites réactifs de la cavité et ainsi diminuer la gêne occasionnée par le cycle pour l'approche des anhydrides. D'autre part la chaîne aliphatique plus longue, rend plus mobile les fonctions hydroxyles, qui ne se retrouvent pas figées et incapables d'atteindre le PCA pour la polycondensation.

Toutefois le fait de méthyler les fonctions hydroxyles (cas de la RAMEB  $\beta$  CD) produit l'effet inverse. Le profil de greffage de la RAMEB  $\beta$  CD est différent de celui des CD natives. Nous pouvons voir à nouveau que celle-ci est beaucoup moins réactive que ces dernières. D'une part, il a fallu augmenter la température de 20°C par rapport aux CD natives pour observer un greffage significatif. D'autre part, aucun greffage n'est obtenu en deçà de 4 minutes. Contrairement à précédemment, la méthylation n'apporte pas de nouvelles fonctions hydroxyles mais consomme celles de la CD native. Par conséquent, cette dernière passe (en moyenne) de 21 à 8 fonctions hydroxyles disponibles pour la polycondensation avec le PCA. Naturellement la réactivité de la RAMEB  $\beta$  CD est ainsi amoindrie, il lui faut donc des conditions opératoires plus importantes pour espérer une réaction. Cependant même si l'estérification est opérée pour des temps très longs (20 minutes), aucune amélioration n'est visible. En fait c'est le second effet de la méthylation qui entre en jeu, à savoir la gêne stérique. En effet en plus de réduire le nombre d'hydroxyles, les groupes méthyles ceinturent la structure et empêchent les quelques hydroxyles encore présents, d'atteindre les anhydrides formés par le PCA. La combinaison des deux effets de la méthylation, explique que même des temps et températures élevés, ne parviennent à faire atteindre à la RAMEB  $\beta$  CD, des taux de greffage comparables aux autres CD.

### 3.1.6 Rôle du catalyseur

Dans le chapitre 7 concernant la synthèse de polymères, nous allons observer que la présence de catalyseur n'est pas toujours absolument utile. Nous avons donc étudié ce paramètre pour la réaction de greffage sur le coton, en faisant varier la concentration en catalyseur.



Graphique 9 : Greffage de la  $\beta$ CD sur tulle coton en fonction de la concentration en catalyseur. Conditions CTR/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/ $\beta$ CD 10/1/10 foulard (1,2) séchage 4 min 90°C fixation 5 min 170°C.

La première caractéristique qui ressort du graphique 9 est que le greffage de la CD sur les fibres est dépendant du catalyseur. En effet contrairement aux polymères, l'amplitude prise par la courbe en fonction de la concentration en catalyseur, est visible, ce qui est synonyme que pour le greffage sur textile, la présence de catalyseur est un facteur primordial. Nous pouvons ainsi voir que le pourcentage de CD fixée peut varier de 3 à 8%, quand nous enrichissons davantage le bain d'imprégnation en catalyseur.

Deuxièmement il est possible de remarquer que l'apport bénéfique du catalyseur est limité, des concentrations élevées nuisent au greffage. Ainsi pour la gamme de concentration comprise entre 0 et 3%, les valeurs de greffage grimpent très rapidement pour atteindre leur apogée pour une concentration en catalyseur de 3,5%. En effet le passage de 1 à 3% en catalyseur, triple la quantité de CD fixée. Néanmoins passé ce stade, le gain de poids se stabilise lorsque l'ajout de quantités croissantes de catalyseur est réalisé. L'excès de catalyseur est défavorable à la réaction, comme pour la synthèse de polymères.

Dans la finition textile, le catalyseur agit à deux niveaux. Le premier est relatif au pH du bain d'imprégnation, il permet de tamponner le milieu à des pH acides. La deuxième action est de favoriser la formation de l'anhydride sur le PCA.

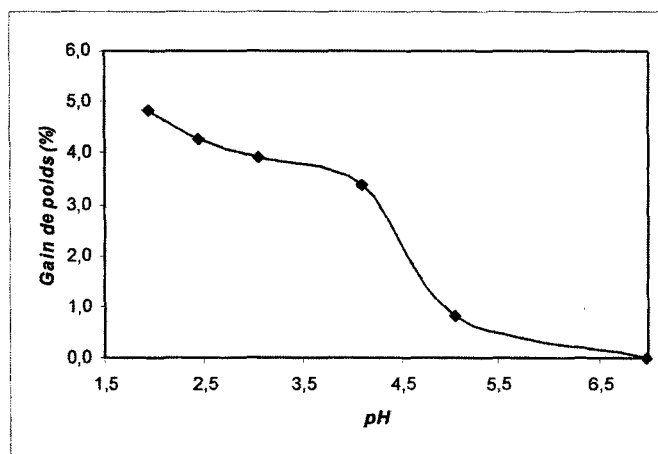
Par conséquent le fait que le gain de poids soit plus influencé par les faibles concentrations en catalyseur, pourrait s'expliquer d'une part, que comme le volume de la solution d'imprégnation est constant, une même quantité de catalyseur suffit à le

tamponner. D'autre part, la quantité de PCA étant identique pour toutes les manipulations, nous verrons l'action du catalyseur sur la cyclisation du PCA uniquement lorsqu'il sera en défaut par rapport au PCA, donc pour des faibles concentrations.

### 3.1.7 Rôle du pH : greffage du PAA et NaPAA

Le PAA mauvais candidat pour le traitement d'infroissabilité, voit en présence de CD une recrudescence de sa réactivité au point de faire de lui l'agent réticulant donnant le plus fort taux de greffage<sup>6</sup>. Cependant le prix non raisonnable du PAA met un frein à son éventuelle exploitation à grande échelle, c'est pourquoi nous nous sommes tournés vers sa forme sel, le NaPAA, de moindre coût.

L'expérience qui suit a consisté à montrer que le sel de PAA seul était apte à estérifier le coton. Comme la réticulation PCA/fibre requière un milieu acide. En effet la formation d'un anhydride se fait seulement à partir de deux fonctions carboxyliques et pas à partir de leurs sels. Or la dissolution de NaPAA impose un pH basique. Nous avons donc progressivement acidifié le milieu avec HCl et étudié la variation du taux de greffage en fonction du pH appliqué au bain d'impregnation.



Graphique 10 : Greffage du NaPAA en fonction du pH. Conditions NaPAA/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 10/3 foulard (1,2) séchage 4 min 90°C fixation 5 min 170°C.

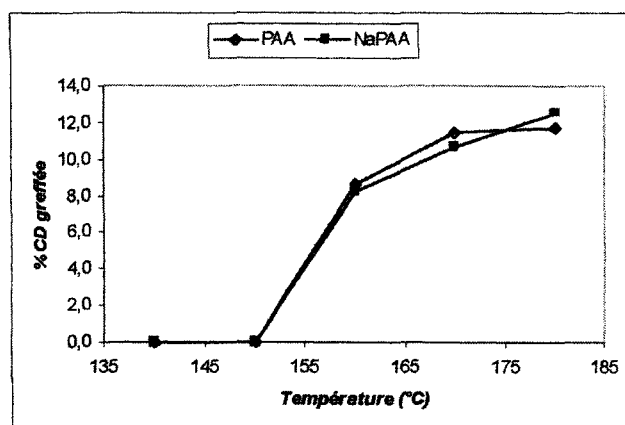
Le gain de poids présente trois stades. Pour des pH compris entre 7 et 5, le greffage est très faible, voire nul. Quand l'acidification du milieu progresse (pH de 5 et 4), nous observons une forte amélioration de la fonctionnalisation. En effet la diminution d'une

unité de pH, procure la variation de la courbe la plus intense, qui passe d'un gain de poids de 0,5 à 4%. Enfin au-delà de pH 4, le tracé a tendance à se stabiliser.

Plus nous descendons en pH, plus nous allons reprotoner les fonctions carboxyliques, d'où le passage du NaPAA de sa forme ionique sous sa forme sel vers sa forme acide. Cette dernière étant plus favorable à la cyclisation du PCA, nous favorisons la réaction PCA/fibre et ainsi le gain de poids croit dès que le pH aura dépassé le  $pK_a$  du PAA.

Pour la suite de l'étude, le pH a été fixé à 2.

Les résultats obtenus précédemment ont permis d'apprécier que la régénération du NaPAA sous sa forme acide par ajout d'HCl, permettait la réticulation du coton. L'expérience qui suit a pour but d'étudier la fixation de la CD à partir de NaPAA et de comparer les rendements de greffage vis à vis du PAA.



Graphique 11 : Greffage du PAA et de NaPAA en fonction de la température. Conditions PAA/  $NaH_2PO_4/BCD$  8/3/10 et NaPAA/ $NaH_2PO_4/BCD$  10/3/10 pH=2 foulard (1,2) séchage 4 min 90°C fixation 5 min.

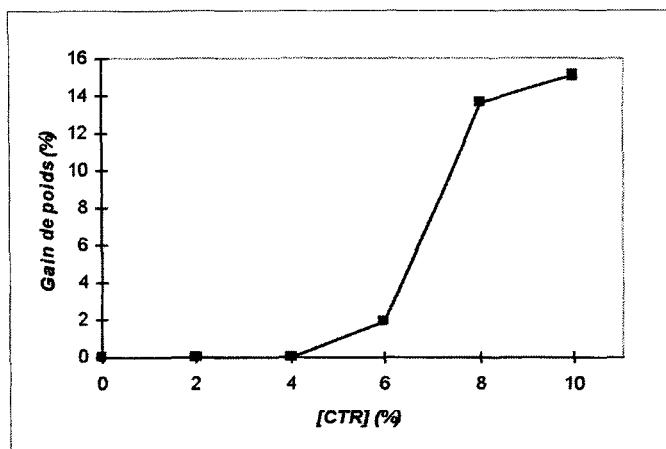
Nous pouvons constater que les courbes relatives au PAA et au NaPAA se recouvrent. Ceci démontre que le remplacement du PAA par le sel de PAA est envisageable, à condition d'ajuster le pH du bain d'imprégnation à des valeurs inférieures à 4.

### 3.2 Greffage sur polyester

température de 30°C. Enfin à partir de 185°C, la courbe atteint un palier situé aux alentours de 16%.

### 3.2.1.2 Influence de la concentration en CTR

Nous avons également investigué l'impact de la concentration en CTR contenue dans le bain d'imprégnation, sur la prise de masse de l'échantillon.



Graphique 13 : Greffage de la CD sur le PEH en fonction de la concentration en CTR. Conditions CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/βCD X3/10 foulard (1,5,2) séchage 3 min 90°C fixation 5 min 190°C.

L'influence de la variation de la quantité d'agent réticulant présente dans le milieu sur le taux de greffage n'est observable que sur une étroite gamme de concentrations, mais est responsable d'une augmentation importante. Ainsi nous constatons que pour des pourcentages inférieurs à 6%, le CTR est incapable de se fixer et/ou de fixer la CD, puisque le gain de poids stagne à zéro. De même à partir de 8%, l'ajout de quantité supplémentaire n'a quasiment aucune répercussion sur le greffage. Par contre la polycondensation se joue pour des concentrations comprises entre 6 et 8%, c'est dans cet intervalle, qu'il y a de la matière fixée sur le tissu. Le gain de poids se voit multiplié par un facteur 7.

### 3.2.1.3 Influence de la concentration en CD

L'expérience précédente a pu démontrer que la présence de quantités plus ou moins élevées d'agent réticulant, avait des répercussions sur le gain de poids. Nous nous proposons ici de vérifier s'il en est de même pour la CD.

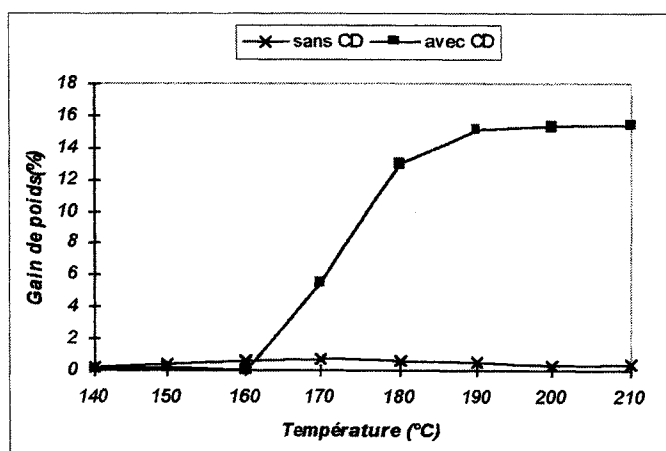
### 3.2.1 Essais préliminaires : greffage de la $\beta$ CD sur fibres de polyester

La transposition de la méthode du greffage de la CD des fibres cellulosiques aux fibres synthétiques, telles que le polyester, a nécessité des essais préliminaires, qui ont premièrement consisté à voir si cela était possible et deuxièmement à étudier les conditions opératoires, à savoir la température, le temps et la concentration en agent réticulant et en CD. Pour cela nous avons uniquement travaillé avec un type d'agent réticulant (CTR) et une CD ( $\beta$  CD) sur du polyester tissé.



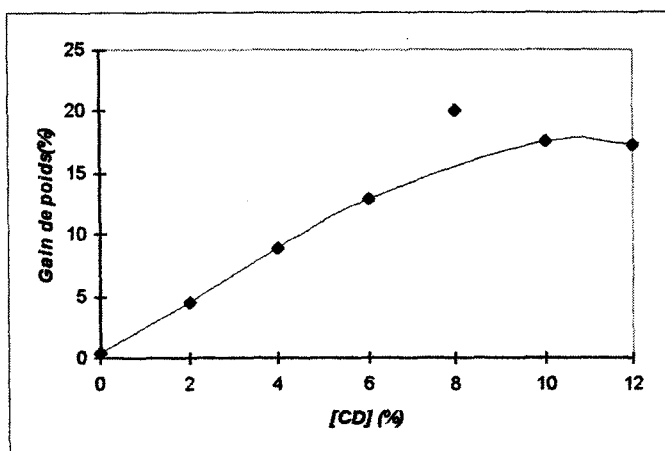
#### 3.2.1.1 Influence de la température

L'influence de la température sur le greffage de la  $\beta$  CD sur les fibres de polyester est déterminée en imprégnant une étoffe de polyester tissée soit par une solution de PCA et de catalyseur, servant de référence, soit par une solution renfermant le PCA, le catalyseur et la  $\beta$  CD, puis de réaliser la fixation pour différentes températures.



Graphique 12 : Greffage de la CD sur le PEH. Conditions CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ / $\beta\text{CD}$  10/3/10 foulard (1,2)  
séchage 3 min 90°C fixation 5 min.

D'après le graphique 12, nous pouvons constater que la présence de la CD dans le bain d'imprégnation change radicalement les résultats. En effet le tracé relatif au travail sans CD est plat quel que soit la température appliquée, tandis que celui correspondant au travail avec CD, adopte une allure semblable à celle obtenue lors de l'étude du coton. La fixation de la CD est initiée pour des températures supérieures à 160°C, en effet avant, aucune prise de poids n'est détectable. Ensuite plus la température augmente, plus le gain de poids est important, nous passons de 0 à 14% de greffage pour une élévation de la



Graphique 14 : Greffage de la CD sur le PEH en fonction de la concentration en CD. Conditions CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/βCD 10/3/Z foulard (1,5,2) séchage 3 min 90°C fixation 5 min 190°C.

Dans un premier temps, le gain de poids est proportionnel à la concentration en CD. Dans la gamme de concentrations en CD comprises entre 0 et 10%, nous remarquons que plus le milieu est riche en CD, plus la prise de masse augmente. Dans un deuxième temps, pour des concentrations supérieures à 10%, l'allure de la courbe perd sa linéarité au profit d'un palier.

### 3.2.2 Analyse et interprétation des résultats

L'étude du greffage en fonction de la température a mis en évidence que seul le PCA était incapable de se fixer. La prise de masse n'est identifiable que si la CD est présente. Ce phénomène était à priori prévisible, puisque comme le polyester ne renferme pas de fonctions hydroxyles ou autres fonctions chimiques capables de réagir sur l'anhydride formé par le PCA, le PCA ne possède donc aucun site d'ancrage pour réaliser un lien covalent fibre/PCA et se voir ainsi fixer de manière permanente.

Par conséquent le seul phénomène possible est la réaction directe entre le PCA et la CD, sans passer par le textile. Contrairement aux fibres cellulosiques, nous ne sommes plus confrontés à une succession d'estérifications de l'agent réticulant sur la cellulose puis de la CD sur le PCA, mais uniquement à la polycondensation entre le PCA et la CD. Cette dernière génère un copolymère insoluble PCA/CD, tel qu'il sera étudié dans le chapitre 7, venant se déposer sur les fibres et ainsi permettre l'augmentation du gain de poids. Etant donné la résistance de ce dépôt au lavage, ceci signifie que l'adhésion



physique du copolymère aux fibres s'effectue correctement. En effet les affinités développées entre les deux partenaires doivent être assez fortes pour assurer le maintien du polymère sur la fibre.

La température seuil de greffage est de  $170^{\circ}\text{C}$ , aussi si nous nous référons aux travaux sur la synthèse des polymères (chapitre suivant), nous pourrions observer que la fabrication d'un copolymère insoluble nécessite également une température proche de  $170^{\circ}\text{C}$ . Cette observation vient appuyer l'hypothèse d'un dépôt de copolymère sur les fibres.

Quant à l'étude de l'influence de la quantité d'agent réticulant, elle démontre que l'obtention d'un taux de greffage raisonnable requerrait une certaine quantité de CTR. Par conséquent ceci confirme qu'il faut les deux réactifs, le CTR et la CD pour qu'un greffage s'effectue. Avant cette concentration, le CTR est en défaut par rapport à la CD, de ce fait la polycondensation produit un copolymère, de faible masse molaire donc sous une forme soluble incapable de s'adhérer de façon permanente aux fibres. Par contre au-delà de cette concentration, la stœchiométrie entre les deux protagonistes ou l'excès de l'agent réticulant, est plus favorable à la réalisation d'un matériau insoluble formant un réseau dense, plus apte à se combiner aux fibres.

Enfin l'impact de la concentration en CD corrobore également ce dépôt de copolymère. En effet l'élévation linéaire de la prise de masse quand le milieu s'enrichit en CD, signifie que nous approchons de la stœchiométrie entre le CTR et la CD, permettant la formation d'un polymère ayant la possibilité d'adhérer aux textiles. Par la suite, l'ajout de quantités de CD supplémentaires n'affecte plus le greffage. Ce phénomène est la conséquence de la polyfonctionnalité de la CD. La polycondensation à ce stade, va favoriser la réaction des motifs CTR sur les molécules de CD déjà présentes aux dépens de l'introduction de nouvelles CD. Cependant ce phénomène va permettre la cohésion et la durabilité du dépôt du copolymère.

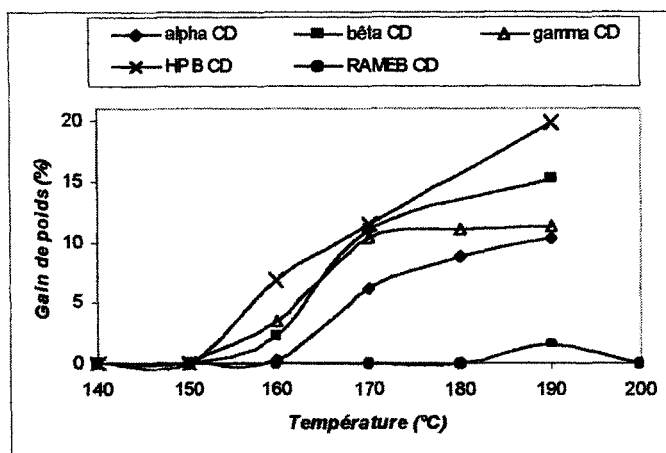
### 3.2.3 Optimisation du procédé et élargissement aux autres CD

Les conditions appliquées sont pour le foulard une vitesse de défilement de 1 (mm/min) et une pression de 2,5 bars et un séchage à  $90^{\circ}\text{C}$  d'une minute trente.

Les essais préliminaires précédents ayant montré que le PCA seul ne se greffait pas sur le polyester, nous ne réalisons plus d'échantillons témoins sans CD et le rendement du greffage est directement égal au gain de poids du textile fonctionnalisé.

### 3.2.3.1 Influence de la température sur le taux de greffage des CD

La première étude consiste à quantifier l'impact de la température sur la fonctionnalisation du polyester pour différentes CD.



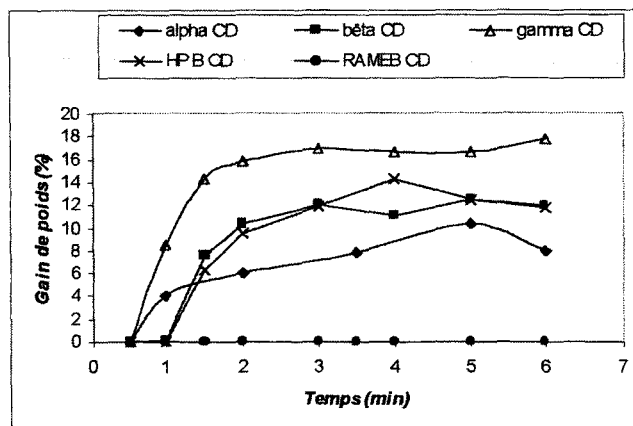
Graphique 15 : Greffage de la CD sur moustiquaire en fonction de la température. Conditions CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/CD 10/3/10 fixation 5 min.

Plus la température appliquée est importante, plus le pourcentage du gain de poids s'élève. L'amplitude de la courbe est régie par la nature de la CD. Pour 190°C, nous retrouvons les trois groupes de CD classés dans le même ordre, cité précédemment dans l'étude sur le coton, à savoir HP β CD > β CD, γ CD > α CD >> RAMEB β CD. Les performances des CD natives se situent entre 10 et 15% et sont encadrées par celles des deux dérivés. La RAMEB β CD n'a pas amélioré ses capacités puisque même à 200°C rien ne se fixe. Quant à l'HP β CD, elle atteint un taux de greffage aux environs de 20%, sans avoir atteint de palier.

Comme pour le coton, il existe une température seuil, à partir de laquelle la polycondensation est amorcée, égale à 150°C, sauf pour l'α CD, qui demande 10°C supplémentaires. Parmi les CD natives, nous constatons que les courbes entament leur stabilisation pour 170°C. De nouveau, l'α CD se montre moins réactive, puisqu'il faut attendre 180°C pour atteindre le palier.

### 3.2.3.2 Influence du temps de fixation sur le taux de greffage des CD

L'étude antérieure a permis de déterminer la température optimale de greffage des diverses CD. A partir de cette température, l'influence du temps de fixation a été étudié.



Graphique 16 : Greffage de la CD sur moustiquaire en fonction du temps. Conditions CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/CD 10/3/10 fixation à 190°C pour  $\alpha$ ,  $\gamma$  et RAMEB et à 180°C pour  $\beta$  et HP.

L'influence du temps est d'autant plus marquée que la durée de fixation est faible. En effet pour toutes les CD, nous atteignons dès deux minutes le taux maximal de greffage, qui ensuite reste constant. La plus grande variation de la prise de masse s'effectue dans l'intervalle 30 secondes à une minute trente. Par exemple, dans cette zone le gain de poids passe de 0 à 10% pour l'HP  $\beta$  CD et la  $\beta$  CD et de 0 à 15% pour la  $\gamma$  CD. Comme précédemment, l' $\alpha$  CD se détache des autres CD et montre une évolution plus progressive.

Toutefois la chose remarquable qui découle du graphique 13, est le fait que des pourcentages importants de gain de poids soient observables pour de très courts laps de temps. En effet dès une minute, la fixation de la CD est déjà possible alors que dans le cas du coton, au minimum deux minutes étaient nécessaires pour obtenir le même résultat.

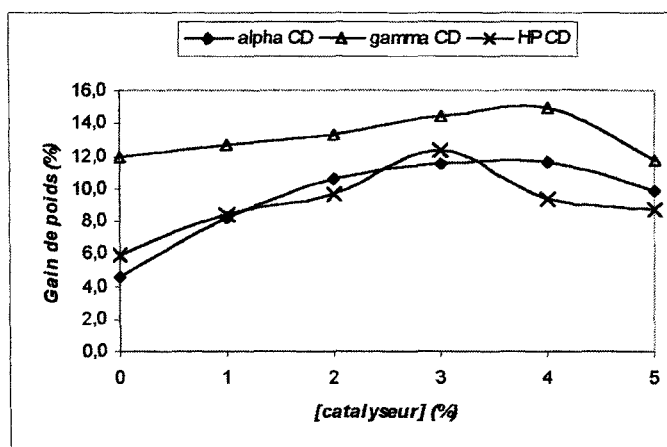
Les différences de réactivité des CD natives et de leurs dérivés vis à vis du greffage en fonction de la température et du temps de fixation, s'expliquent de la même manière que celle décrite précédemment pour le coton. Que ce soit par greffage covalent ou par dépôt du copolymère sur les fibres, le facteur de gêne stérique est toujours un facteur limitant.

A part l'augmentation de 10°C de la température seuil pour le polyester, nous n'observons pas de différence majeure de comportement en fonction de la température pour les deux types de greffage. Cependant par rapport au temps, il en existe une. En effet la fixation par adhésion du copolymère permet de générer des taux de prise de masse importants pour de très faibles temps de réaction.

Dans l'étude sur le coton, nous avons pu remarquer qu'il fallait chauffer plus ou augmenter le temps de réaction pour réaliser le greffage de la CD que pour réticuler le coton par le PCA seul. Par conséquent, nous avons pu en déduire que l'enthalpie de réaction entre le PCA et la CD est supérieure à celle de la réaction entre le PCA et la cellulose. Etant donné que pour le polyester, il est possible de fonctionnaliser l'échantillon pour des courts laps de temps (dès une minute), ce phénomène est synonyme que nous ne sommes plus en présence du même type de réaction et conforte l'hypothèse de la fonctionnalisation par dépôt physique de copolymère.

### 3.2.3.3 Rôle du catalyseur

L'objectif de la présente expérience consiste à fonctionnaliser des moustiquaires en tulle de polyester par l' $\alpha$  CD, la  $\beta$  CD, la  $\gamma$  CD et l'HP  $\beta$  CD, pour une gamme de concentrations en catalyseur comprise entre 0 et 5%.



Graphique 17 : Greffage de la CD sur moustiquaire en fonction de la concentration en catalyseur.

Conditions CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/CD 10/1/10 fixation 5 min à 190°C pour  $\alpha$  et  $\gamma$ , 3 min à 180°C et 4 min à 180°C pour HP.

La première caractéristique que nous pouvons tirer du graphique 17 est que l'excès de catalyseur nuit au greffage. En effet, à partir de 3% (concentration en catalyseur

optimale), les tracés du gain de poids pour les diverses CD ont tendance à décroître. Il est à noter qu'un phénomène similaire a été observé lors de l'étude sur le coton et le sera lors de la synthèse des polymères.

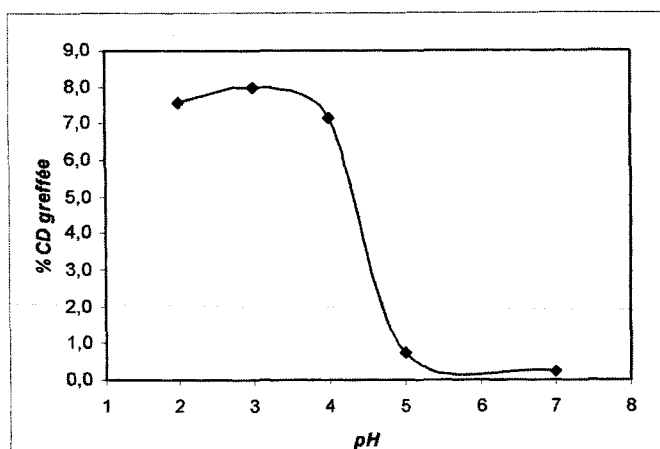
Quant à la deuxième caractéristique, elle relate le fait que pour une concentration en catalyseur nulle, le greffage de toutes les CD soit visible. De plus il ne s'agit pas de la fixation d'une infime quantité de matière, puisque nous obtenons une valeur de gain de poids égale à la moitié de celle optimale pour l'HP  $\beta$  CD et la  $\beta$  CD.

Si nous comparons cette étude avec son homologue pour le coton, nous pouvons remarquer que la proportion en catalyseur introduite dans le bain d'imprégnation n'a pas les mêmes impacts sur le greffage. Comparé au coton, qui nécessite au minimum 2% de catalyseur pour qu'une prise de masse soit visible, ici pour le polyester, la fonctionnalisation est envisageable même en absence de catalyseur. Par conséquent ce phénomène laisse sous-entendre que deux processus bien distincts sont mis en jeu, selon que les fibres contiennent ou non des fonctions hydroxyles.

De plus lors des travaux sur la synthèse des polymères du chapitre 7 et plus précisément de la variation du rendement en fonction de la concentration en catalyseur, nous pourrions constater que la conception de polymères sera également peu influencée par la présence de catalyseur. Cette dernière observation apporte une nouvelle confirmation au mode de greffage sur polyester, qui passe par l'adhésion physique d'un copolymère PCA/CD.

#### 3.2.3.4 Rôle du pH : greffage de NaPAA

Pour les raisons citées lors des travaux sur le coton, le sel de PAA a été testé en tant qu'agent réticulant pour la fixation de la CD sur moustiquaires polyester. L'efficacité du greffage a été évaluée en fonction du pH de la solution d'imprégnation.



Graphique 18 : Greffage de l'HP sur moustiquaire en fonction du pH. Conditions  
 $NaPAA/NaH_2PO_4/HPCD$  10/3/10 fixation 4 min à 180°C

Pris sous sa forme brute (pH compris entre 7 et 5), le NaPAA ne génère aucune prise de masse. Plus le bain d'imprégnation devient acide, plus le pourcentage de CD greffée s'accroît pour atteindre un palier en deçà de pH 4.

L'ajustement du pH vers des faibles valeurs va favoriser la transformation des fonctions carboxylates en carboxyliques, plus favorables au greffage. Quand ces dernières seront en nombre suffisant, le greffage pourra démarrer (pH5) pour atteindre son apogée, quand le pH appliqué sera inférieur au  $pK_a$  du PAA où les fonctions acides prédomineront.

Que ce soit pour la réaction fibre/PCA/CD (cas du coton) ou pour la synthèse du copolymère PCA/CD, le NaPAA préalablement remis sous sa forme acide, est apte à fixer de manière permanente la CD sur les fibres.

#### IV CONCLUSION

L'imprégnation d'étoffes par un mélange ternaire PCA/catalyseur/CD, suivie de l'évaporation du solvant puis d'un traitement à hautes températures, conduit à l'incorporation permanente de CD sur des supports de nature différente. L'originalité et le caractère innovant de cette approche ont conduit le laboratoire à déposer un brevet<sup>1</sup>.

Premièrement cette méthode de greffage par polycondensation peut aussi bien s'appliquer aux différentes CD natives qu'aux dérivés de CD. Ainsi nous avons pu fixer l' $\alpha$  CD, la  $\beta$  CD, la  $\gamma$  CD et l'HP  $\beta$  CD sur le coton ou le polyester. Etant donné que leur réactivité n'est pas la même, il faut adapter les paramètres réactionnels pour obtenir de bons rendements. Néanmoins, il nous a été impossible de fixer la RAMEB  $\beta$  CD. Le fait du taux élevé de méthylation réduit considérablement sa réactivité et empêche donc son greffage.

Deuxièmement, selon que nous adoptons une fibre cellulosique ou non, les schémas réactionnels mis en jeu sont distincts.

A savoir pour les fibres de type cellulosique, la réaction est proche de celle du traitement d'infroissabilité des tissus. En effet, elle s'effectue par un greffage covalent de la CD, qui comprend la réticulation entre le réseau des fibres et les motifs de CD. Cette réaction dépend quasiment des mêmes conditions opératoires que la réaction PCA/fibre. Elle s'opère en présence de catalyseur et pour des temps et des températures du même ordre de grandeur. Cependant bien que la CD et la cellulose aient des structures chimiques voisines, nous avons pu constater que la température seuil où s'initie le greffage de la CD était supérieur à celle de la réticulation des fibres par les PCA.

Quant au greffage sur polyester, la fixation de la CD n'est pas le résultat de réelles liaisons covalentes entre les fibres et le macrocycle, mais plutôt la conséquence d'un dépôt physique d'un copolymère PCA/CD insoluble, qui vient adhérer de manière permanente sur les fibres. C'est pourquoi, nous ne retrouvons pas la même influence que pour le coton, des divers paramètres réactionnels.

D'une part la polycondensation requiert une température supérieure de 10°C pour produire la fixation de matière sur l'étoffe et d'autre part les temps de réaction contrairement à la température, se voient réduits. En effet bien que la formation du copolymère s'effectue à plus hautes températures, elle est néanmoins rapide, permettant ainsi d'obtenir un taux de greffage élevé pour seulement une minute de réaction, alors que pour le coton, il faut au minimum attendre deux minutes. Enfin la particularité la plus remarquable pour ce type de greffage, est qu'il peut se réaliser sans l'aide d'un catalyseur,

puisque pour la plupart des CD, à concentration nulle en catalyseur, il est possible d'observer une prise de masse.

Dans le cas présent, nous pouvons affirmer que le copolymère fixé, possède toutes les caractéristiques de celui qui sera étudié dans le chapitre 7. A la différence près que celui-ci a été formé *in situ*, sur le matériau textile.

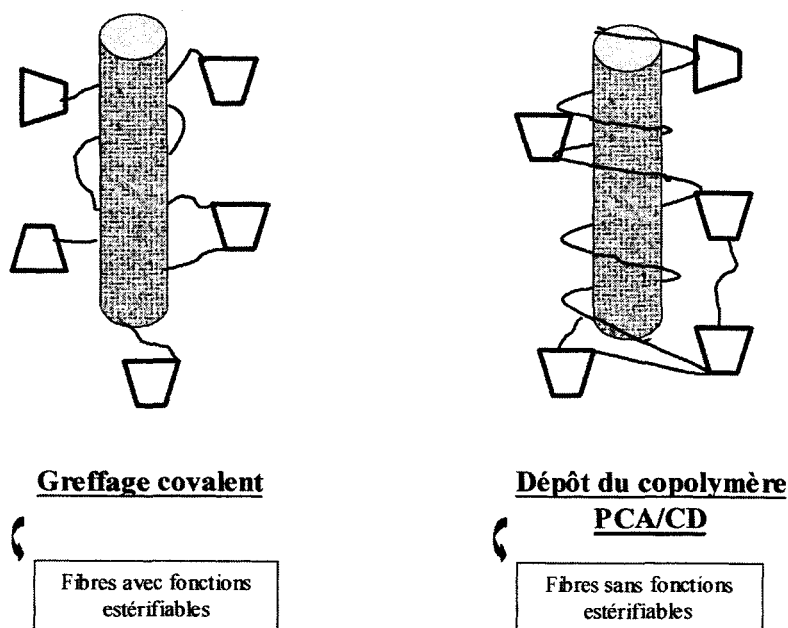


Figure 10 : Représentation schématique des deux modes de greffage de la CD.

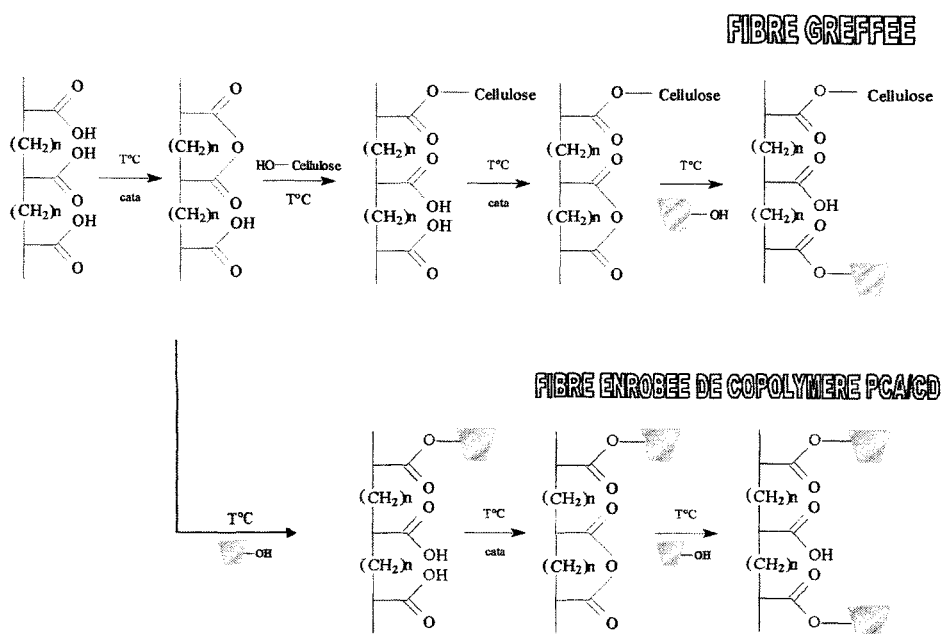


Figure 11 : Les deux mécanismes réactionnels de la réaction de polycondensation entre les CD et les PCA mise en jeu lors du greffage de la CD sur textile.



## Partie B : Caractérisation des textiles greffés.

### I SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La littérature<sup>12</sup> rapporte que les bandes carboxyliques (issues du PCA) peuvent se confondre avec les bandes esters. Pour éviter cela, il est nécessaire de convertir les fonctions acides sous leur forme ionisée, dont la bande se décale et se distingue de celle des esters. Par exemple, pour le BTCA, la bande acide à  $1730\text{ cm}^{-1}$  se décale vers  $1570\text{ cm}^{-1}$ . C'est pourquoi, les spectres ont été enregistrés pour les textiles à l'état brut mais également après un traitement par 20 mL de soude décimolaire pendant 2 minutes.

Les mesures sont effectuées en transmission à partir de pastilles de KBr. L'échantillon à analyser est tout d'abord découpé en très petits morceaux, puis mélangé à du KBr, avant d'être réduit en poudre à l'aide d'un broyeur métallique à billes.

#### 1.1 Supports en coton

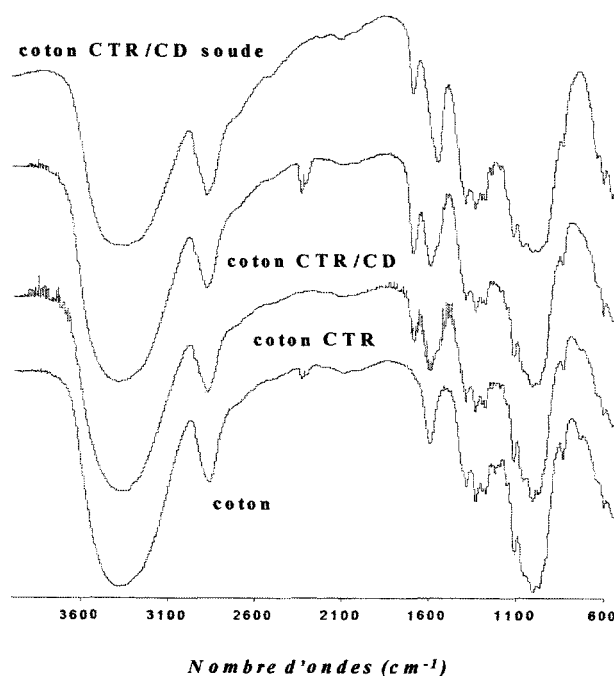


Figure 1 : Spectres IR du coton.

Tout d'abord, les fibres cellulosiques et la CD ayant toutes deux des structures chimiques voisines, les spectres IR sont totalement identiques, ce qui représente un gros inconvénient pour détecter sur le spectre IR du coton CTR/CD, la présence du macrocycle.

La comparaison du spectre du coton avec celui du coton fonctionnalisé par le CTR permet de déceler l'apparition de deux bandes situées à 1693 et 1785  $\text{cm}^{-1}$ . Ces dernières correspondent respectivement à l'introduction de fonctions carboxyliques et à la formation de liaisons ester entre le PCA et la cellulose. Le CTR étant capable que de former deux anhydrides et donc deux liens ester, la troisième fonction acide va rester telle quelle et va être visible en IR.

A noter que la bande à 1600  $\text{cm}^{-1}$  (relative à l'eau appartenant à la structure du coton) présente sur le tracé du coton n'a pas disparu sur le spectre du coton CTR mais s'est vue englober par la bande acide. Ainsi nous pouvons remarquer un léger épaulement de la bande à 1693,8  $\text{cm}^{-1}$ .

Le fait d'avoir greffé de la CD sur le textile n'apporte pas de grandes modifications spectrales. Par rapport au coton CTR, les intensités des bandes acide et ester ont tendance à s'égaliser alors que précédemment la bande acide prédominait. L'ajout de CD a eu pour conséquence d'étendre la polycondensation des PCA. En effet la CD étant plus mobile que la cellulose, elle a pu plus facilement former des esters et ainsi consommer davantage les fonctions acides.

Le traitement par la soude a eu pour effet de moduler l'intensité des bandes ester et acide. Comparé au coton CTR/CD, cette dernière est légèrement décalée vers les plus faibles valeurs de nombre d'ondes, synonymes de l'ionisation des fonctions carboxyliques en carboxylates.

## 1.2 Supports en polyester

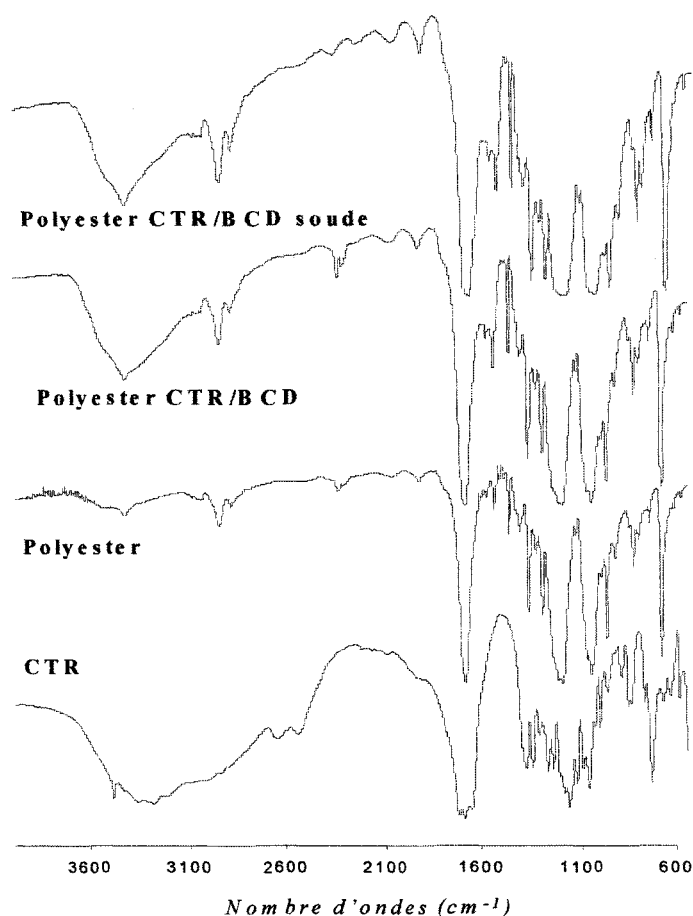


Figure 2 : Spectres IR du polyester.

Contrairement à la cellulose, ici c'est la détection de l'ester qui sera difficile à observer, puisque le matériau refermant la même fonction chimique et se trouvant en plus grande proportion, risque de masquer partiellement la réalisation de l'estérification entre le PCA et la CD.

Toutefois il est possible de remarquer que lorsque nous passons du polyester au polyester CTR/CD, la bande à  $1693\text{ cm}^{-1}$ , subit d'une part un léger déplacement vers les plus grands nombres d'ondes. D'autre part un épaulement à  $1600\text{ cm}^{-1}$  vient s'ajouter à cette bande. L'explication de ce phénomène serait le fruit de l'absorption relative aux fonctions acides résiduelles.

La fixation de la CD sur le polyester est surtout mise en évidence par l'apparition d'un massif s'étalant de  $3600$  à  $3100\text{ cm}^{-1}$ . L'introduction des fonctions hydroxyles de la CD en est en grande partie responsable. Néanmoins la forme pointue de ce pic ne peut pas être uniquement attribuable aux fonctions alcools, puisque habituellement elles fournissent

plutôt une bande bien arrondie. Si nous comparons le spectre du polyester fonctionnalisé avec celui du CTR, nous nous rendons compte que le minimum de cette bande à 3475  $\text{cm}^{-1}$ , trouve son homologue dans le spectre du CTR. Par conséquent la présence des fonctions acides est également démontrée.

Enfin le traitement en milieu alcalin de l'échantillon n'a fourni aucune information complémentaire.

En conclusion nous pouvons porter un regard critique sur l'analyse par spectroscopie IR. En effet, la réalisation des spectres s'est opérée à partir de l'échantillon broyé, par conséquent nous avons analysé les fibres dans leur profondeur plutôt qu'en surface. Or comme le greffage (notamment dans le cas de polyester) se réalise en surface, son identification n'a pu être pleinement exploitée. D'autre part, le rendement de fonctionnalisation étant faible, dans la pastille de KBr la proportion de matière greffée est très minoritaire vis à vis de la proportion relative à l'étoffe brute. Il est alors difficile d'apprécier des modifications spectrales et de tirer des conclusions sur l'analyse d'infimes quantités.

## II DOSAGE DE LA CYCLODEXTRINE PAR LA PHENOLPHTALEINE

### 2.1 Mode opératoire

Le principe est le même que celui appliqué aux polymères, mais les conditions opératoires sont adaptées aux fibres textiles.

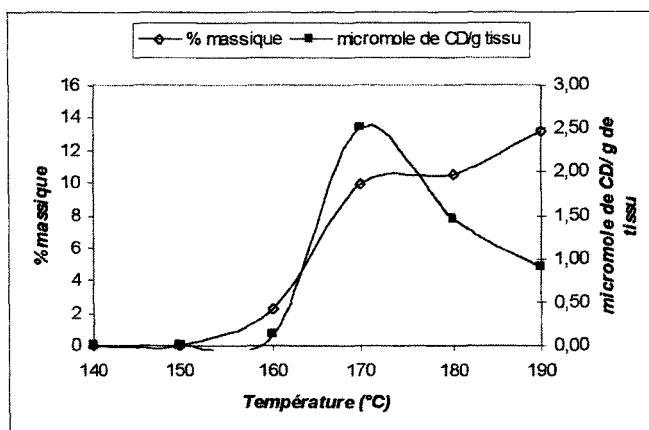
Le dosage de la CD sur les textiles est réalisé en plaçant 0,05 grammes de l'échantillon dans 40 mL d'une solution de PP de concentration  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , en présence de NaCl 1M pendant une heure sur banc vibrant. Le pH initial et final sont contrôlés.

A noter que le polyester brut a été également testé et qu'il ne génère aucune interaction avec la PP.

## 2.2 Résultats

Les tests portent sur la gamme de moustiquaires confectionnées dans la partie synthèse précédente et consistent à évaluer l'influence des différents paramètres réactionnels sur la teneur en CD présente sur l'échantillon.

### 2.2.1 Influence de la température



Graphique 1 : Evolution de la concentration en CD et du taux massique en fonction de la température.

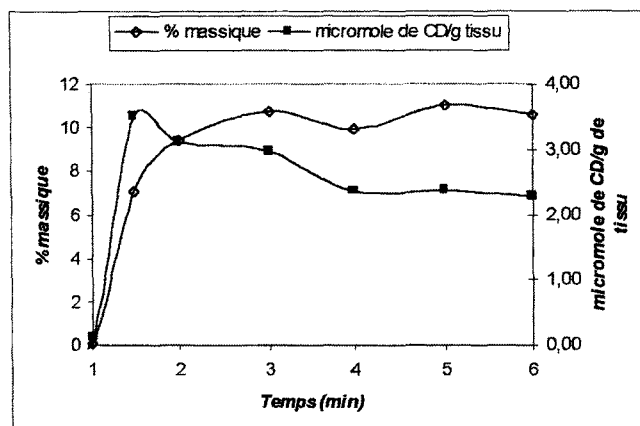
Le graphique 1 représente l'évolution du taux massique du greffage et la quantité de CD dosée par la PP en fonction de la température à laquelle s'est effectuée le greffage. Jusque 170°C, les deux courbes évoluent parallèlement. Au-delà, le taux massique augmente encore tandis que la CD dosée diminue.

C'est entre 160 et 170°C que l'amplitude des courbes est la plus importante, elles passent toutes deux d'une valeur nulle à leur valeur optimale. Ensuite la prise de masse a tendance à se stabiliser alors que la concentration en CD est réduite par un facteur deux. Le copolymère contient 2,5  $\mu$ moles de CD/g à 170°C contre 1  $\mu$ moles de CD/g à 190°C.

Plus la température croît plus la polycondensation incorpore des molécules de CD dans le copolymère, d'où l'élévation importante du gain de poids et de la quantité de CD jusque 170°C. Après ce stade, nous tendons à faire réagir toutes les fonctions carboxyliques sur les entités CD déjà présentes, au dépend de l'introduction de nouvelles CD. Par conséquent le taux de réticulation augmente mais la prise de masse se stabilise. La chute de la teneur en CD est le fait que le taux de réticulation atteint est tel que le

réseau polymère est trop dense pour laisser entrer la PP dans la structure, de plus est le peu de molécules de PP qui pénètrent se retrouve face à des CD trop substituées pour effectuer l'inclusion.

### 2.2.2 Influence du temps de réaction

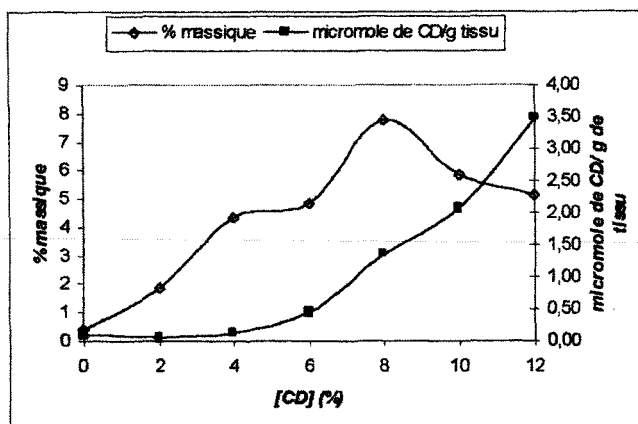


Graphique 2 : Evolution de la concentration en CD et du taux massique en fonction du temps de fixation.

Nous pouvons remarquer d'après le graphique 2, pour des temps de fixation compris entre une minute et une minute trente une très forte augmentation du taux massique et de la CD dosée. Quand la polycondensation est opérée pour des temps supérieurs à une minute et demi, la prise de masse s'élève encore légèrement et entame sa stagnation. Tandis que la concentration en CD s'amointrit, toutefois comparé à l'influence de la température, la diminution est régulière et de moindre ampleur, nous ne perdons que 1  $\mu$ mole de CD/g.

L'action du temps sur la réaction PCA/CD est similaire à celle de la température. A savoir pour des faibles temps, nous assistons à l'incorporation massive de molécules de CD d'où la progression importante du taux massique et de la CD dosée. Alors que plus l'estérification est étendue (pour des temps plus longs), plus les motifs CTR réagissent sur les CD déjà présentes afin de consolider le réseau et donc la stabilisation du greffage et la diminution du nombre de cavités accessibles à la PP sont visibles.

### 2.2.3 Influence de la concentration en CD

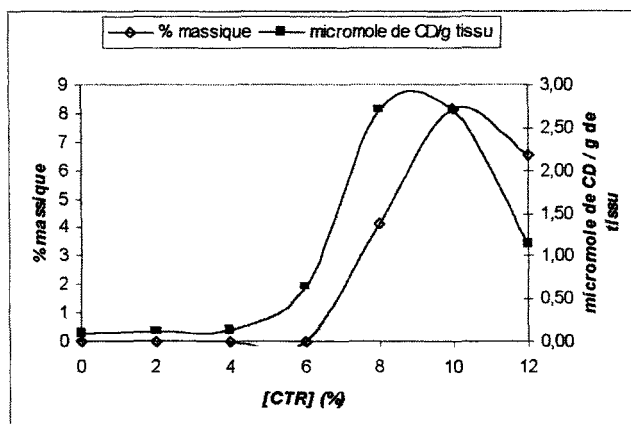


Graphique 3 : Evolution de la concentration en CD et du taux massique en fonction de la concentration en CD dans le bain d'imprégnation.

Jusqu'à des concentrations en CD dans le bain d'imprégnation inférieures à 6%, nous remarquons que le pourcentage massique augmente proportionnellement à la concentration en CD. Alors que la CD dosée par la PP reste nulle. Par contre quand le milieu s'enrichit encore en CD, c'est l'effet inverse qui est observé. Le greffage ne produit plus d'élévation de la masse d'où la tendance à la stabilisation de la courbe, quant à la CD dosée, elle s'accroît linéairement avec la proportion en CD introduite dans le mélange réactionnel.

Quand nous travaillons avec un faible rapport CD/CTR, le CTR étant en excès toutes les molécules vont estérifier les quelques CD présentes, pour former un copolymère fortement réticulé. Par conséquent le gain de poids va augmenter rapidement mais l'accessibilité des cavités des CD à la PP va être fortement réduite. Tandis qu'avec un rapport CD/CTR plus élevé, les molécules de CTR ne vont plus entrer en compétition pour réagir avec les CD, puisqu'elles auront suffisamment de partenaires. Nous serons donc confrontés à l'incorporation de CD dans le copolymère sans que ces dernières soient très substituées. Cette moindre réticulation permettra la meilleure diffusion de la PP dans le réseau, où elle trouvera plus de cavités libres et ainsi l'augmentation de la teneur en CD dosée est visible sur le graphique.

### 2.2.4 Influence de la concentration CTR



Graphique 4 : Evolution de la concentration en CD et du taux massique en fonction de la concentration en CTR dans le bain d'imprégnation.

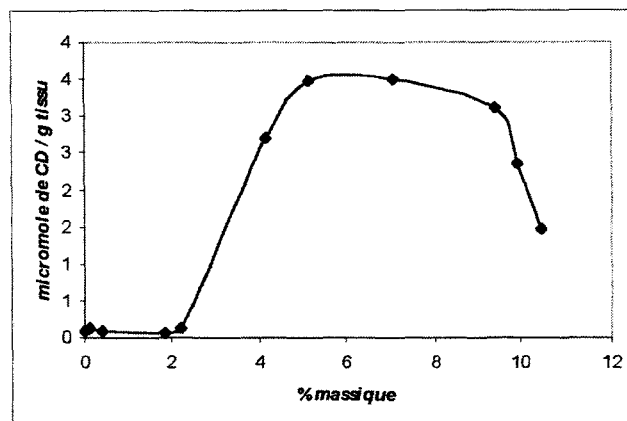
L'étude de l'influence de la concentration en CTR sur le taux de greffage et la teneur en CD sur le textile fournit deux courbes dont l'évolution est parallèle mais avec une translation du maximum vers les plus forts taux de CTR pour le tracé relatif à la prise de masse.

Pour des concentrations en CTR inférieures à 6%, la polycondensation entre les CD en excès et le CTR en défaut ne produit que des oligomères de faibles masses molaires solubles ne pouvant adhérer correctement aux fibres.

Plus le milieu est riche en agent réticulant, plus le degré de polymérisation du copolymère augmente, lui permettant ainsi de se déposer physiquement et de manière permanente sur les fibres et ainsi obtenir un rendement de greffage élevé. Enfin la décroissance finale des courbes est la conséquence du surplus de CTR, qui sert uniquement à augmenter le degré de réticulation et donc rendre plus difficile l'accessibilité des cavités de la CD à la PP.



### 2.2.5 Corrélation entre la CD dosée et le taux massique



Graphique 5 : Evolution de la concentration en CD sur le textile en fonction du taux massique.

Tous les résultats obtenus précédemment ont été regroupés pour aboutir au graphique 5. Nous remarquons que l'évolution de la CD dosée passe par trois stades. Pour des taux massiques compris entre 2 et 5%, la quantité de CD dosée est proportionnelle au pourcentage massique. Il s'en suit pour des taux de 5 à 9%, une stagnation de la courbe. Enfin au delà de 9% de taux massique, la proportion en CD accessible à la PP diminue.

Dans l'intervalle 5 et 9%, la stabilisation de la concentration en CD est la conséquence du début de la consolidation de la structure par la réalisation de pontages par le CTR, aux dépend de l'introduction de molécules de CD. Par conséquent, les copolymères ainsi produits auront un degré de polymérisation plus élevé et donc une meilleure adhésion sur la fibre, d'où l'augmentation du taux massique. Enfin plus nous continuons à augmenter le taux massique, plus le réseau deviendra dense et plus la PP aura du mal à diffuser dans le réseau pour atteindre le reste de cavités de CD non obstruées et ainsi nous observons la diminution de la concentration en CD dosée.

### 2.2.6 Comparaison de la teneur en CD contenue dans les polymères et sur les textiles

En moyenne la concentration en CD sur le textile est de 2,5  $\mu$ moles de CD/g de tissu pour un gain de poids de 9%. Par l'intermédiaire du pourcentage massique, nous remontons à une teneur en CD de 30,26  $\mu$ moles de CD/g de copolymère greffé sur le textile.

En comparaison avec un polymère soluble (250  $\mu$ moles de CD/g), nous trouvons une valeur 8 fois inférieure. Ceci du fait que le copolymère déposé sur les fibres est plus réticulé car contrairement aux polymères solubles, la température du greffage est de 170°C contre 140°C lors de la synthèse classique. De plus l'enchevêtrement du copolymère et des fibres doit entraîner une réduction de l'accessibilité des cavités de la CD à la PP.

### III RESISTANCE DU GREFFAGE AUX ACIDES ET AUX BASES

Comme nous le verrons également pour les polymères, le copolymère formé entre les PCA et les CD est sensible aux variations de pH, notamment en milieu alcalin. Nous nous sommes alors intéressés à l'étude de la résistance du greffage sur coton et polyester vis à vis des acides et des bases.

Un échantillon de dimension 5x5 cm est mis sous agitation sur banc vibrant dans un volume prédéfini de soude (0,1 et 0,01 M) ou de l'acide chlorhydrique (0,01 M) pendant un temps déterminé. Avant son analyse en infrarouge, le textile est lavé abondamment sous courant d'eau froide et séché à l'étuve une nuit à 70°C.

	NaOH 0,1 M	NaOH 0,01 M	HCL 0,01 M
Polyester	30 mL et 30 min	40 mL et 25 min	40 mL et 17H
Coton	30 mL et 30 min	25 mL et 25 min	25 mL et 17H

Tableau 1 : Conditions opératoires des tests.

#### 3.1 Présentation des supports testés

Supports	Formulation	Conditions du greffage
coton brut	-	-
coton CTR	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 10/3	190°C 5 min
coton CTRCD	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /BCD 10/3/10	190°C 5 min
polyester hydrolysé brut	-	-
polyester CTRCD	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /BCD 10/3/10	180°C 5 min

### 3.2 Etude infrarouge

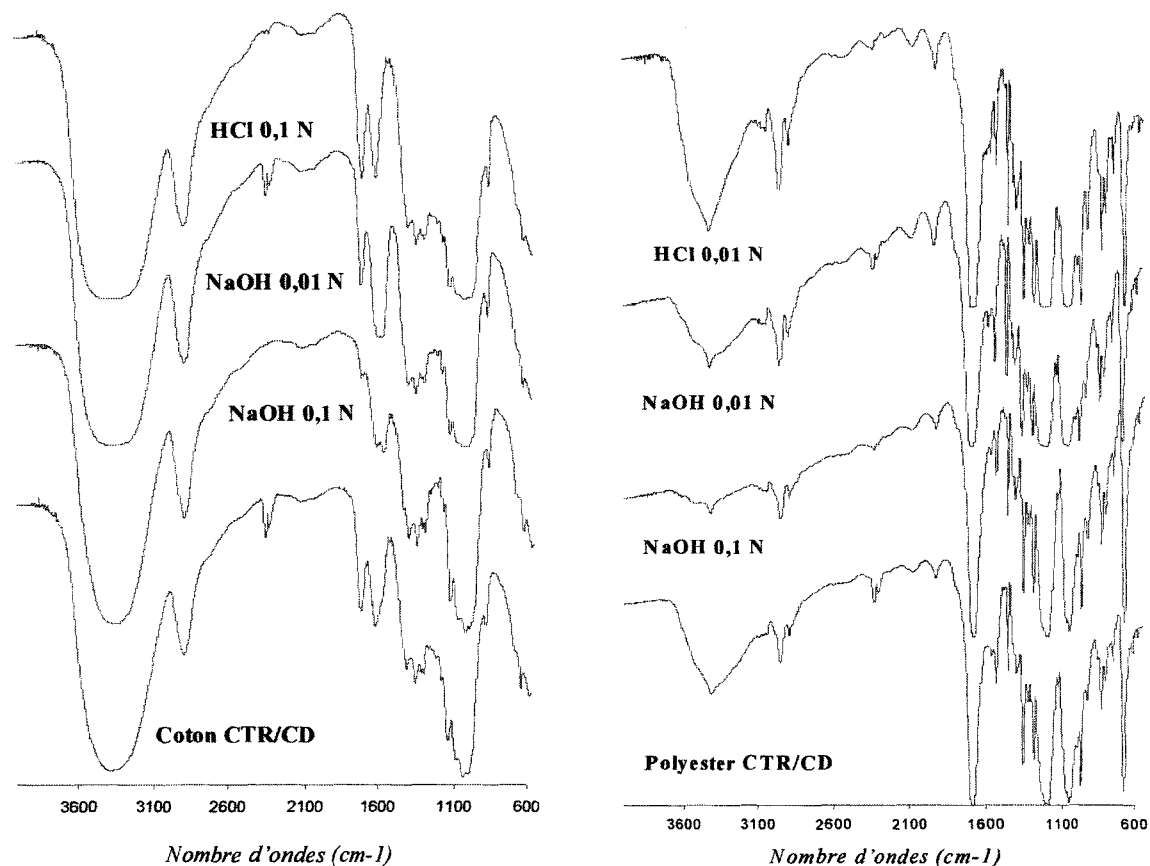


Figure 3 : Spectres IR après traitement à la soude ou à l'acide chlorhydrique du coton et du polyester.

La comparaison des spectres de la figure 3 du coton ou du polyester fonctionnalisé en fonction du traitement appliqué, met en évidence qu'un milieu acide ou basique n'a pas les mêmes conséquences sur le greffage.

Premièrement que ce soit sur coton ou polyester, les spectres et les bandes relatifs à la polycondensation sont toujours visibles après un traitement acide.

Deuxièmement les étoffes traitées par un milieu alcalin modéré ( $\text{NaOH } 0,01 \text{ N}$ ) ne subissent également aucune dégradation. Le spectre du polyester correspondant est similaire à son homologue non traité. Quant à celui du coton, il se différencie du spectre du coton CTR/CD par la variation de l'intensité des bandes acide et ester à  $1694$  et  $1787 \text{ cm}^{-1}$ . Néanmoins ce phénomène n'est pas la résultante de la destruction de la fonctionnalisation

par la CD mais la conséquence de la transformation des fonctions carboxyliques en ions carboxylates, vue précédemment lors de l'étude des textiles greffés.

Enfin le passage à une concentration en soude 10 fois plus élevée, laisse des séquelles sur les deux supports. Qu'il s'agisse du greffage covalent de la CD ou du dépôt du copolymère PCA/CD sur les fibres, le milieu basique concentré ôte complètement la fonctionnalisation. En effet les diverses bandes caractéristiques ont totalement disparu. Ainsi sur le coton nous ne retrouvons plus les bandes acide et ester à 1694 et 1787  $\text{cm}^{-1}$ . Sur le polyester, le massif centré à 3400  $\text{cm}^{-1}$  relatif à l'introduction des fonctions hydroxyles de la CD et des fonctions acides du CTR n'est plus détectable sur le spectre. De plus l'épaule de la bande à 1693  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux fonctions carboxyliques résiduelles sur le polyester a disparu. En effet sur le spectre du polyester CTR/CD NaOH 0,1N, la bande regagne la ligne de base sans décrochement.

### 3.3 Suivi de la perte de masse

L'étude du suivi de la perte de masse a été effectuée sur les échantillons analysés par IR et pour les trois types de traitement. Le mode opératoire est décrit précédemment. La perte de masse est déterminée en pesant l'étoffe avant et après traitement et est égale à :  $\frac{m_i - m_f}{m_i} * 100$  avec  $m_i$  et  $m_f$  respectivement les masses avant et après traitement.

#### ♦ HCl 0,01 M

Echantillon	Gain de poids (%)	% CD greffée	Aspect de la solution finale	Perte de masse (%)
Coton	0	0	Incolore	0
Coton CTR	8,41	0	Incolore	0,6
Coton CTRBCD	16,43	8,42	Incolore	0,2
Polyester	0	0	Incolore	0
Polyester CTRCD	12,44	12,44	Incolore	1,3

Tableau 2 : Résultats pour le traitement par HCl 0,01 M

◆ NaOH 0,01 M

Echantillon	Gain de poids (%)	% CD greffée	Aspect de la solution finale	Perte de masse (%)
Coton	0	0	Incolore	0
Coton CTR	8,41	0	Incolore	0
Coton CTRBCD	16,43	8,42	Incolore	0
Polyester	0	0	Incolore	0
Polyester CTRCD	12,44	12,44	Très léger dépôt	3,7

Tableau 3 : Résultats pour le traitement par NaOH 0,01 M

◆ NaOH 0,1 M

Echantillon	Gain de poids (%)	% CD greffée	Aspect de la solution finale	Perte de masse (%)
Coton	0	0	Incolore	0
Coton CTR	8,41	0	Jaune	0,9
Coton CTRBCD	16,43	8,42	Jaune	7,1
Polyester	0	0	Incolore	0
Polyester CTRCD	12,44	12,44	Trouble plus dépôt	10,1

Tableau 4 : Résultats pour le traitement par NaOH 0,1 M

L'étude des résultats des tableaux 2 et 3 laisse entrevoir qu'un milieu acide ou un milieu basique faiblement concentré n'endommage pas le greffage. En effet nous ne pouvons pas signaler de perte de masse majeure, notamment pour le coton, dont les pertes sont très infimes, voire nulles. Par contre le polyester voit une diminution de 3,7 et 1,3 % pour NaOH 0,01N et HCl 0,1N. Néanmoins comparé au taux de greffage important (12,4%), cette perte est négligeable et ne met pas en doute la résistance de la fonctionnalisation pour ces pH. Cette observation vient confirmer les résultats de l'étude infrarouge.

Toutefois le maintien du greffage ne fait plus office quand le milieu est concentré. En effet les deux supports subissent une dégradation importante de l'ordre de 10,1 et de 7,1% respectivement pour le polyester et pour le coton. De plus cette étude fait ressortir deux caractéristiques.

Premièrement l'aspect final des solutions, solution jaune pour le coton et dépôt pour le polyester, démontre que le mode de greffage réalisé est distinct pour les deux types de fibres. En effet le dépôt du copolymère CTR/CD sur les fibres sans existence de lien chimique fibre/copolymère, est mis en évidence par la récupération du copolymère au fond du pilulier et la perte totale de masse. Alors que le greffage covalent ne génère d'une part qu'une réduction de moitié de la prise de masse et d'autre part qu'une coloration jaune de la solution. Cette dernière correspond à la libération des molécules de CTR solubles, qui se détachent du textile. Le passage à hautes températures a permis la dégradation du CTR en ses dérivés insaturés, produisant ainsi cette coloration.

Deuxièmement nous pouvons constater que le coton contrairement au polyester ne perd pas la totalité de son gain de poids mais uniquement la moitié quitte l'échantillon. De plus si nous comparons cette quantité au pourcentage de CD greffée, nous les trouvons du même ordre de grandeur. Par conséquent ce phénomène pourrait signifier que seul le greffage de la CD proprement dit est sensible au pH basique, tandis que le lien PCA/fibre est plus solide et reste sur les fibres d'où cette perte partielle de masse.

## IV MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

### 4.1 Coton et coton greffé

(Le matériel et la préparation des échantillons sont en annexe 3)



a



b

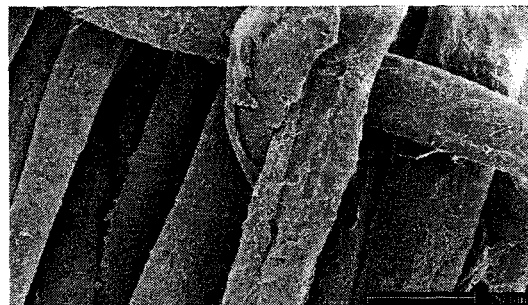
Figure 4 : Photo a : coton brut Photo b : coton greffé CTR/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/βCD 10/3/10 170°C 5 min % CD 13,1.

L'étude à faible grossissement met en évidence :

- ◆ qu'aucune modification majeure n'est visible. En effet les fils de chaîne et de trame, ainsi que leurs fibres restent bien distinguables après le greffage
- ◆ l'inexistence de dépôt de polymère laisse présager que la fonctionnalisation se déroule à l'échelle de la fibre. La seule différence appréciable est que le tissage semble plus serré dans le cas du tissu greffé.



a

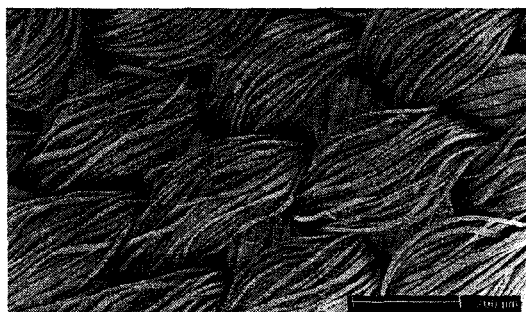


b

Figure 5 : Photo a : coton brut Photo b : coton greffé CTR/ $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\beta\text{CD}$  10/3/10 170°C 5 min % CD 13,1.

Par l'étude à fort grossissement, nous reconnaissons la forme typique des fibres aplaties (section en haricot) du coton. Les fibres apparaissent avec une surface lisse. Le greffage (à droite) occasionne une modification de l'état de surface des fibres. Celles-ci deviennent plus irrégulières et sont parsemées « d'écailles » que nous pouvons assimiler au polymère formé *in situ*.

#### 4.2 Polyester et polyester greffé



a



b

Figure 6 : Photo a : Polyester brut Photo b : Polyester greffé CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\beta\text{CD}$  10/3/10 210°C 5 min % CD 15,06.

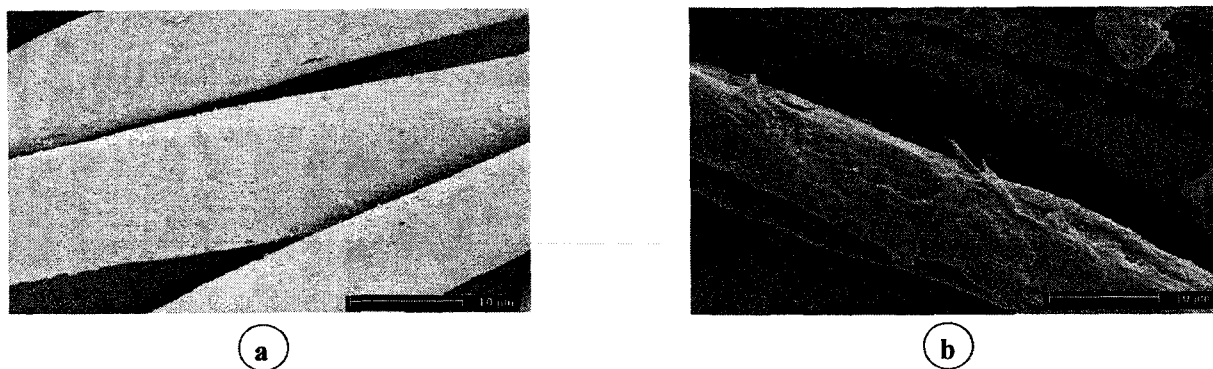


Figure 7 : Photo a : Polyester brut Photo b : Polyester greffé CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/βCD 10/3/10 210°C 5 min % CD 15,06.

L'analyse des images à faible et fort grossissement du polyester vierge et fonctionnalisé aboutit aux mêmes conclusions que celles du coton. La présence de CD sur le textile ne produit pas de dégradation de la structure des fibres, que ce soit pour les fils de trame ou de chaîne. Nous remarquons uniquement le dépôt de matière sur les fibres du polyester greffé, qui fait passer les fibres d'une surface lisse (photo a) à une surface inégale (photo b).

L'étude par MEB a permis de voir que le greffage de la CD s'effectue par l'enrobage des fibres.

## V ETUDE DE LA DECOLORATION DES SUPPORTS

L'étude bibliographique sur l'infroissabilité des fibres naturelles, a révélé que l'introduction des PCA en tant qu'agent réticulant a permis de remédier au problème de toxicité lié à l'usage de DMDHEU tout en alliant la même réactivité. Néanmoins le fait que les étoffes subissent un jaunissement met un bémol à ce procédé. Diverses méthodes ont alors été tentées pour éviter cette coloration. Par exemple la nature du PCA peut influencer, les polyacides α hydroxylés (cas du CTR) donnent les moins bons résultats, alors que le BTCA maintient un indice de blancheur acceptable. En effet ce dernier n'est pas dégradé par des traitements à hautes températures, tandis que le CTR<sup>33</sup> est candidat à plusieurs dégradations thermiques, génératrices d'alcènes (acide aconitique et itaconique),



responsables de ce jaunissement. Les travaux ont également porté sur l'ajout d'additifs<sup>14</sup> qui n'ont que partiellement résolu le problème.

Le but de cette étude est d'évaluer l'influence de la fonctionnalisation par la CD d'une part sur l'indice de blancheur de textiles non teints et d'autre part sur la variation des coloris d'une étoffe colorée. En effet le fait d'ajouter à la solution d'imprégnation un troisième constituant (la CD) pourrait réduire ou augmenter le jaunissement.

### 5.1 Méthodes et matériels

L'indice de blancheur déterminé est l'indice de blancheur CIE, reconnu par la Commission Internationale de l'Eclairage, l'illuminant employé est le D65 et nous travaillons en présence d'UV 70% pour l'azurant présent sur les moustiquaires. Enfin l'observation de l'échantillon se fait sous un angle de 0°. A signaler que les résultats d'indice de blancheur obtenus ne sont que des valeurs relatives, ils n'autorisent qu'une comparaison interne entre nos textiles (La description de l'appareil est en annexe 3).

### 5.2 Comparaison du jaunissement entre un tissu brut, traité par le CTR seul et traité par le mélange CTR/CD

Supports	Abréviation	Conditions du greffage	% CD greffée
Polyester brut	PEH	-	0
Polyester CTR	PEH CTR	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 10/3 5 min 180°C	0
Polyester CTR/CD	PEH CTR/CD	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /βCD 10/3/10 5 min 180°C	12,44

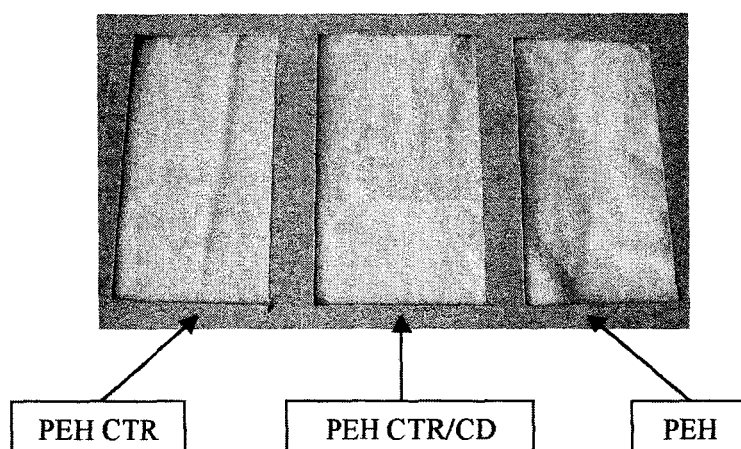
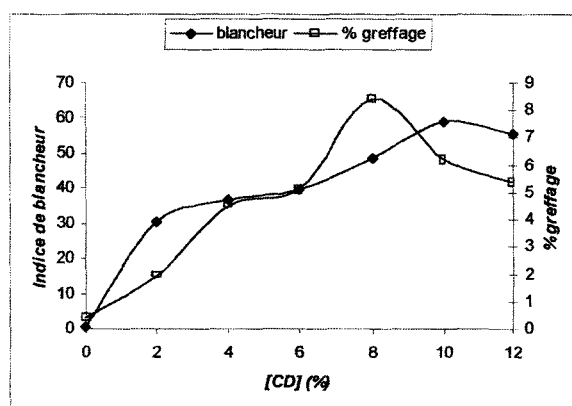


Figure 8 : Comparaison du jaunissement pour un polyester traité par CTR seul, traité par CTR/CD et non traité.

Comme nous pouvons le remarquer sur la figure 8, la réticulation par le PCA seul ou en présence de CD, produit une différenciation entre les échantillons au niveau de leur coloration. A l'œil nu, il est évident de voir le jaunissement prononcé de l'étoffe sans CD par rapport au témoin. La présence du macrocycle aboutit à une amélioration de la coloration, en effet l'échantillon greffé par la CD est moins jaune que celui correspondant au PCA seul. Néanmoins comparé au témoin, le traitement apporte tout de même une modification. Donc en soit la CD pourrait être qualifiée d'additif au même titre que ceux actuellement employé, bien sûr si les performances d'infroissabilité ne sont pas affectées.

### 5.3 Etude de l'indice de blancheur en fonction des différents paramètres réactionnels pour les supports polyester et moustiquaires.

#### 5.3.1 Influence de la concentration en CD

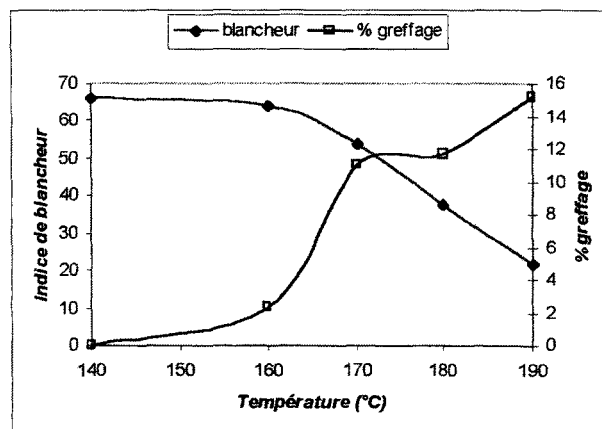


Graphique 6 : Evolution de l'indice de blancheur et du taux de greffage sur moustiquaires en fonction de la concentration en CD. CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ / $\beta\text{CD}$  10/3/Z 180°C 3 min.

Premièrement les courbes évoluent parallèlement, plus le bain d'imprégnation s'enrichit en CD, plus l'indice de blancheur et le pourcentage de greffage augmentent. Par conséquent la présence d'un taux important de CD sur le textile semble améliorer l'indice de blancheur.

Deuxièmement nous pouvons constater le très mauvais indice de blancheur à concentration nulle en CD. Bien qu'à ce stade rien ne soit greffé sur le textile, le fait de l'avoir imprégné par la solution et de l'avoir passé à haute température, suffisent à réduire considérablement la blancheur. Par conséquent le CTR agit à deux niveaux, soit la réticulation s'effectue à partir des homologues insaturés du CTR. Soit encore en solution et sous l'effet de la température, il produit des alcènes, qui par leur simple présence sur l'échantillon, pendant quelques minutes, induisent le jaunissement.

### 5.3.2 Influence de la température



Graphique 7 : Evolution de l'indice de blancheur et du taux de greffage sur moustiquaires en fonction de la température. CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/BCD 10/3/10 5 min.

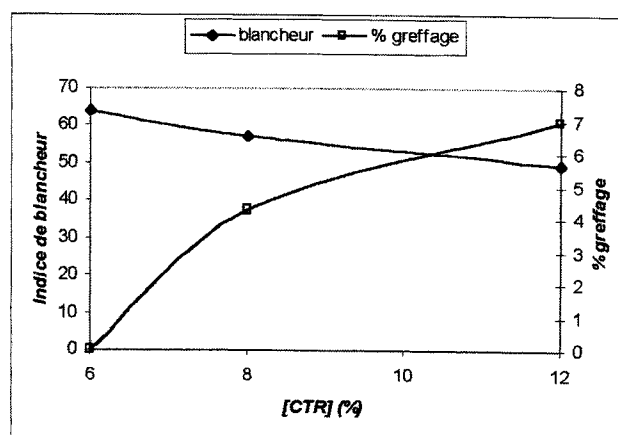
Le graphique 7 démontre que plus la température du traitement s'accroît, plus le greffage augmente mais plus l'indice de blancheur diminue. De plus après une stabilisation, l'évolution de ce dernier devient inversement proportionnelle à la température, à partir de 160°C. Nous pouvons ainsi remarquer que sa valeur est réduite de manière dramatique, en effet elle est divisée par trois quand la température passe de 160 à 190°C.

Egalement il est à noter que pour les faibles températures où le greffage est négligeable, l'indice de blancheur mesuré est égal à 65 contrairement à l'expérience précédente, qui pour une prise de masse nulle fournissait un très faible indice de blancheur.

Le fait d'opérer le greffage pour des températures croissantes, permet la formation du copolymère PCA/CD, capable d'adhérer aux fibres, d'où l'augmentation progressive du gain de poids. D'autre part, plus la réaction de déshydratation du CTR est probable et donc plus l'indice de blancheur diminue.

L'indice de blancheur de l'ordre de 5 obtenu lors de l'étude précédente pour un taux de greffage nul, est la conséquence de la déshydratation du CTR ou du passage à haute température du polyester. Cependant nous pouvons noter dans la présente manipulation, bien que la température s'élève ( de 140 à 170°C), l'indice de blancheur est quasi constant et n'atteint nullement d'aussi basses valeurs que précédemment. Par conséquent, nous pouvons affirmer que le traitement thermique n'est pas la cause de la coloration du polyester, mais qu'il s'agit uniquement de la déshydratation du CTR et le simple fait que l'échantillon se retrouve en présence des dérivés insaturés, qui produisent de si mauvais indices de blancheur.

### 5.3.3 Influence de la concentration en CTR



Graphique 8 : Evolution de l'indice de blancheur et du taux de greffage sur moustiquaires en fonction de la concentration en CTR. CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/βCD X<sub>3</sub>/10 180°C 3 min.

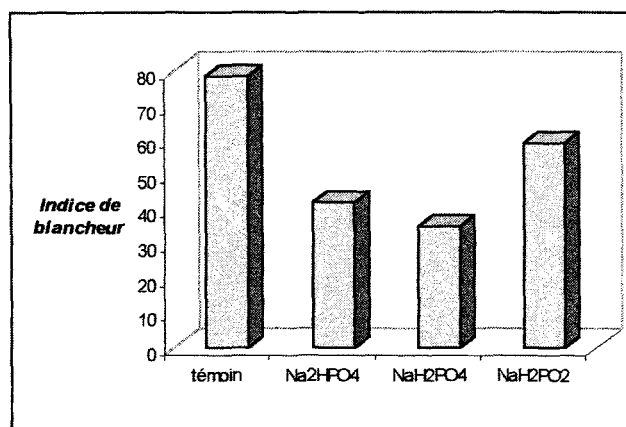
Le passage d'une concentration en agent réticulant de 6 à 12% procure une progression du gain de poids très marquée, il passe d'une valeur nulle à 7%. Tandis que

l'indice de blancheur est peu affecté, puisque nous perdons uniquement 10 unités d'indice de blancheur.

Bien que l'ajout de quantités croissantes de CTR dans le bain d'imprégnation soit susceptible de former en plus grande proportion des alcènes, donc un jaunissement des étoffes, l'expérience montre au contraire aucune variation notable de l'indice de blancheur.

Ce phénomène s'expliquerait par le fait que le CTR est introduit en défaut par rapport à la CD. Par conséquent il participe quasi uniquement au greffage et ne se dégrade pas ou très peu. De plus comme la proportion en CD est importante, elle peut ainsi apporter son effet bénéfique à l'indice de blancheur.

#### 5.3.4 Influence de la nature du catalyseur



Graphique 9 : Evolution de l'indice de blancheur en fonction du type de catalyseur pour le polyester.

*CTR/Y/BCD 8/1/10 180°C 5 min.*

L'étude des différents catalyseurs sur l'indice de blancheur a déjà été effectuée dans le cas du coton<sup>6</sup>. Les résultats les plus prometteurs étaient obtenus pour l'hypophosphite de sodium et plus particulièrement pour le couple PAA/NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, dont l'indice de blancheur était proche de l'étoffe témoin. L'hypothèse avancée pour la supériorité de l'hypophosphite par rapport aux autres catalyseurs phosphorés est le fait qu'il soit le seul à posséder un caractère réducteur, empêchant ainsi la réaction de déshydratation du CTR (oxydation).

Nous avons effectué la même expérience sur le polyester.

Le graphique 9 révèle que les trois agents procurent des performances différentes. A savoir le greffage à partir du dihydrogénophosphate génère un jaunissement très prononcé des étoffes. L'hydrogénophosphate réduit la valeur de l'indice de blancheur de moitié comparé au témoin et équivaut approximativement au dihydrogénophosphate. Quant à l'hypophosphite, il procure la perte de l'indice de blancheur la moins importante, mais n'inhibe que très partiellement le jaunissement, puisque nous perdons 20 unités d'indice de blancheur.

Nous arrivons donc aux mêmes conclusions que pour le coton. L'action réductrice de l'hypophosphite peut ainsi intervenir dans la réduction de la dégradation du CTR, soit lors de la réaction fibre/PCA/CD (cas du coton), soit lors de l'enrobage des fibres par le copolymère PCA/CD (cas du polyester).

#### 5.4 Influence de l'introduction d'additifs sur le coton.

Depuis que les PCA ont remplacé le DMDHEU dans le traitement d'infroissabilité des fibres naturelles, les industriels ont cherché le moyen de réduire le jaunissement. Choi<sup>14</sup> a étudié l'action des divers additifs et en a conclu que les dérivés polyéthylèneglycols (PEG) permettent partiellement d'y remédier. Il a pu remarquer que l'ajout de composés possédant des fonctions hydroxyles était bénéfique. En effet il a suivi les variations de l'indice de blancheur en fonction du nombre de fonctions hydroxyles présentes dans la molécule et s'est aperçu que plus il y en avait, plus l'indice de blancheur obtenu était meilleur. L'hypothèse émise selon Choi sur le rôle du PEG, est qu'il permet de retarder la réaction de déshydratation et d'améliorer la rétention d'humidité sur le textile. Ainsi comme la réaction de déshydratation est réversible, la présence de quantités plus importantes d'eau déplace l'équilibre réactionnel vers la formation du CTR non dégradé, d'où un jaunissement moins prononcé.

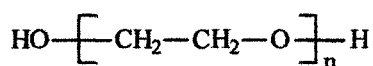
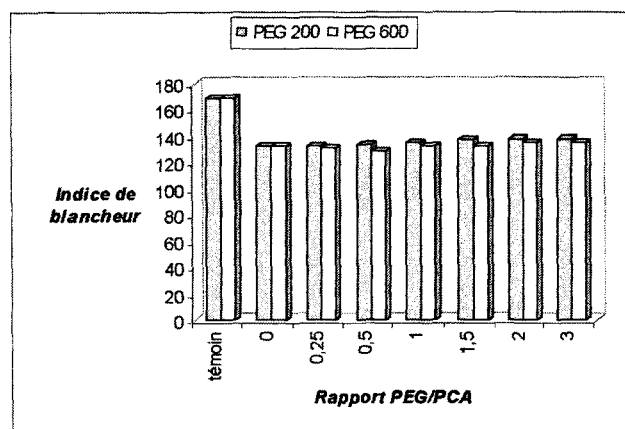


Figure 9 : Structure chimique du PEG.

Nous avons donc appliqué cette technique pour le greffage de la CD. Pour cela dans le mélange ternaire PCA/catalyseur/CD, nous avons introduit le PEG de masse

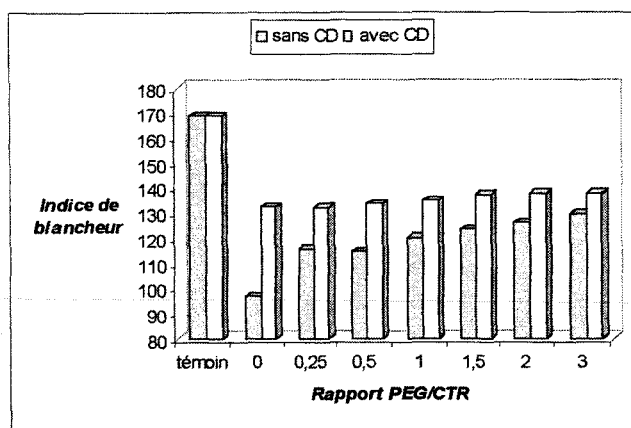
molaires 200 ou 600 g/mol, avec différents rapports molaires PEG/PKA, afin d'évaluer si une amélioration de l'indice de blancheur était envisageable et de voir l'influence de la masse molaire et du rapport sur l'évolution de l'indice de blancheur. Enfin nous avons comparé l'action du PEG pour le CTR et le BTCA.



Graphique 10 : Comparaison de l'indice de blancheur du coton entre le PEG 200 et 600 en présence de CD. Conditions CTR/ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ / $\beta\text{CD}$  6/3/6, foulard (1,2), séchage 3 min 90°C fixation 5 min 170°C.

Du graphique 10, il découle que la masse molaire du PEG n'a guère d'influence sur l'indice de blancheur. Quelquesoit le rapport molaire appliqué, les performances du PEG 200 et PEG 600 sont similaires. De plus une concentration élevée est superflue puisque les valeurs de l'indice de blancheur stagnent pour toute la gamme de rapport utilisé.

L'étude de l'influence du PEG a été évaluée également pour des textiles fonctionnalisés à partir du PKA seul ou du PKA en présence de CD pour le PEG 200 et 600. D'après l'expérience précédente, les deux familles de PEG sont équivalentes en terme d'action, c'est pourquoi nous ne montrons ici que le graphique relatif à la manipulation avec le PEG 200, mais les conclusions obtenues par cette étude sont applicables pour le PEG 600.



Graphique 11 : Indice de blancheur du coton en fonction du rapport molaire et de la présence de CD pour le PEG 200. Conditions CTR/ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ / $\beta\text{CD}$  6/3 ou 6/3/6, foulard (1,2), séchage 3 min  $90^\circ\text{C}$  fixation 5 min  $170^\circ\text{C}$ .

Deux choses peuvent être déduites du graphique 11. La première est relative au fait que quelquesoit le rapport PEG/CTR employé, un traitement de l'étoffe en présence de CD procure un indice de blancheur toujours supérieur à celui en présence de PCA seul. Ceci est d'autant plus marqué pour les faibles concentrations en PEG, en effet plus le rapport augmente, plus la différence entre les deux s'amenuisent. Cependant il subsiste toujours un petit écart.

Deuxièmement les deux traitements n'adoptent pas la même réponse. Ainsi avec CD, nous pouvons constater que l'indice de blancheur reste constant sur toute la gamme de concentration en PEG appliqué. L'indice de blancheur obtenu est élevé et est d'environ 140. Tandis que si le bain d'imprégnation ne contient pas de CD, nous observons que l'addition de quantités croissantes de PEG fait évoluer l'indice de blancheur. Plus le milieu comporte de PEG, plus l'indice de blancheur augmente, il passe de 100 pour une concentration nulle de PEG à 130 pour un rapport PEG/CTR de 3. Ces résultats sont en accord avec la littérature, puisque Choi a pu également observer l'amélioration de la blancheur avec l'augmentation de la proportion en additif.

En résumé le rôle du PEG est visible en absence de CD mais pas en présence de CD. En fait, la CD joue le même rôle que le PEG. Il est vrai que la CD comporte un grand nombre de fonctions hydroxyles tout comme le PEG, par conséquent selon

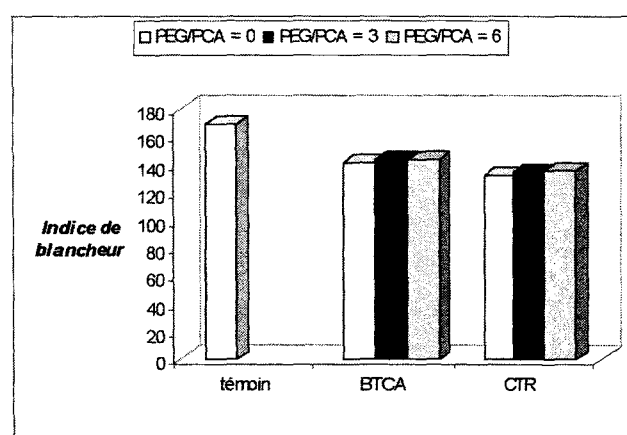


l'hypothèse de Choi elle serait alors capable de capter de manière plus efficace l'humidité et ainsi favoriser la réhydratation des alcènes formés et diminuer le jaunissement.

Cependant deux phénomènes viennent mettre un frein à cette hypothèse. Tout d'abord aucune étude, par exemple le suivi IR des doubles liaisons présentes sur l'échantillon en fonction de la concentration en PEG, n'a été effectuée pour confirmer l'hypothèse de Choi. Ensuite nous avons pu constater par réalisation de la détermination du taux d'emport, que le fait de fonctionnaliser le textile par la CD augmente plutôt son hydrophobicité.

Nous avons alors supposé que les meilleurs indices de blancheur des tissus greffés étaient plus la conséquence de l'estérification d'au moins deux des fonctions acides du CTR. En fait la présence des groupements ester induit un effet qui a tendance à empêcher le départ d'une molécule d'eau du CTR et ainsi le maintenir plus longtemps sous sa forme non déshydratée. Alors que si le CTR présente plus de fonctions acides, il favorise plutôt la déshydratation.

Comme le PEG possède des fonctions hydroxyles, nous pouvons expliquer son action sur les textiles réticulés par le PCA seul car il estérifie les fonctions carboxyliques du PCA et donc augmente l'indice de blancheur. Cependant quand la CD est présente dans le bain d'imprégnation, c'est elle qui réagit avant et alors le PEG n'a plus de sites de réaction, d'où la génération d'aucune amélioration de l'indice de blancheur et sa présence superflue.



Graphique 12 : Comparaison de l'indice de blancheur du coton entre l'agent réticulant et le rapport PEG/PCA pour le PEG 600. Conditions  $X/\text{NaH}_2\text{PO}_4/\beta\text{CD}$  6/3/6, foulard (1,2), séchage 3 min 90°C fixation 5 min 170°C.

L'expérience du graphique 12 met en évidence que quelquesoit le rapport molaire PEG/PCA employé, l'indice de blancheur est équivalent à la manipulation sans PEG. De plus le BTCA génère des résultats légèrement supérieurs au CTR.

De nouveau nous pouvons observer que la présence de PEG est superflue quand la CD est fixée sur le textile.

La littérature a largement recommandé l'emploi du BTCA pour la finition textile du fait qu'il ne procurait qu'un léger jaunissement des étoffes. Toutefois dans notre cas, la différence entre le CTR et le BTCA n'est pas aussi spectaculaire que celle de la littérature. Ceci est la manifestation de l'effet produit par la présence de CD dans le bain de fixation et sur le textile, qui inhibe partiellement la déshydratation du CTR et rentabilise ainsi l'utilisation du CTR au même titre que le BTCA.

### 5.5 Etude de la stabilité des couleurs sur un tissu barriolé

La présente expérience réside à évaluer l'impact de la nature du catalyseur et du PCA sur les coloris.

Catalyseur	Agent réticulant	NOIR			BRUN			VERT			BEIGE		
		$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$
témoin	témoin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	PAA	-0,08	-0,32	-0,55	*	*	*	-0,46	-0,33	0,84	-0,31	-0,28	0,12
	BTCA	-0,29	-0,17	-0,35	-0,13	-0,06	0,1	0,26	-0,43	1,39	0,34	-0,23	0,18
	CTR	0,01	-0,09	-0,41	0,46	0,01	0,42	-0,26	-0,37	1,12	0,55	-0,25	0,4
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	PAA	2,09	-0,42	-1,1	1,47	-0,51	-0,72	0,25	-0,43	0,42	0,63	-0,52	-0,53
	BTCA	0,05	-0,11	-0,27	-0,09	-0,24	-0,09	-0,9	-0,31	0,87	0,28	-0,23	0,14
	CTR	-0,06	-0,15	-0,22	0,24	-0,08	0,25	*	*	*	0,15	-0,21	0,3
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	PAA	-0,5	-0,32	-0,51	-1,68	-0,46	-0,45	-1,8	-0,29	0,35	-1,08	-0,26	0,1
	BTCA	-0,11	-0,19	-0,38	0,33	-0,08	0,12	-0,75	-0,42	0,99	-0,03	-0,28	0,14
	CTR	-0,18	-0,09	-0,3	0,29	-0,05	0,4	-0,09	-0,34	1,59	0,44	-0,22	0,42

Tableau 5 : Résultats de l'étude colorimétrique sur tissu barriolé. (\*) échantillon insuffisant pour réaliser la mesure.

Les mesures ont été enregistrées dans l'espace colorimétrique CIELAB pour un observateur à 10° et sous l'illuminant D65, correspond à la lumière moyenne du jour avec

UV. On repère pour chaque échantillon et chaque couleur la position des nuances dans l'espace par  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  et on évalue la différence entre l'échantillon et le témoin, de la luminance (ou clarté) nommée  $\Delta L^*$ , de teinte et de saturation  $\Delta a^*$  et  $\Delta b^*$ . Une déviation négative de  $\Delta L^*$  correspond à un textile de nuance plus foncée. Quant à une déviation positive, elle correspond à une nuance plus claire. Quant à  $\Delta a^*$  et  $\Delta b^*$ , la couleur a tendance à virer respectivement vers le rouge et le jaune dans le cas de mesures positives et vers le vert et le bleu pour des valeurs négatives.

Le tableau 5 fait ressortir plusieurs points. Premièrement aucun couple PCA/catalyseur ne permet de garder les teintes d'origine. Deuxièmement la fonctionnalisation n'agit pas de la même manière selon les couleurs, les couleurs sombres sont plus affectées par la réticulation par le PAA alors que les claires par le CTR et le BTCA. Troisièmement les agents réticulants CTR et BTCA donnent généralement les mêmes performances avec de temps en temps une très légère supériorité pour le BTCA. Enfin alors que le polyacide agit principalement sur la clarté, le tri et tétracide influe sur  $\Delta a^*$  et  $\Delta b^*$ .

Quant au catalyseur, le  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ne procure pas de différenciation entre les trois PCA. Le  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  donne dans la plupart des cas une meilleure conservation des coloris pour le BTCA ou le CTR vis à vis du PAA. Néanmoins c'est avec le  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  que les différences sont les plus visibles, en effet la variation des divers indices était jusqu'ici dans le même sens pour les trois PCA. Nous remarquons maintenant que le PAA par rapport au CTR et au BTCA inverse la déviation, un exemple pour le brun alors que le BTCA procure un  $\Delta L^*$  de 0,3, le  $\Delta L^*$  pour le PAA est de -1,68.

## 5.6 Conclusion

Conformément à la littérature, le traitement des textiles à haute température à partir de PCA, produit à la fois un jaunissement des supports écrus et une modification des coloris dans le cas d'un textile bariolé. Néanmoins nous avons pu observer que le fait d'utiliser de la CD, induisait une amélioration de l'indice de blancheur par rapport à une fonctionnalisation classique avec le PCA seul. De plus ce phénomène rend superflu

l'utilisation des additifs, dont il est question dans la littérature. Le mécanisme d'action des additifs est quant à lui discuté. En effet l'hypothèse émise dans la littérature, à savoir l'augmentation du taux de reprise d'humidité, n'est pas toujours en accord avec nos observations. Ceci nous a suscités à nous tourner vers une autre cause. A savoir, avec un PCA possédant plus de fonctions ester que de fonctions acide l'obtention d'indice de blancheur est possible. Par conséquent, l'estérification du PCA permettrait une diminution de la tendance de celui ci à se déshydrater.

## VI ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES

Le traitement d'infroissabilité par les PCA n'induit pas uniquement une décoloration de l'étoffe. Un deuxième inconvénient de cette finition est la perte importante des propriétés mécaniques imputable à la réticulation et à la dépolymérisation en milieu acide du coton.

Les présentes manipulations ont pour but d'évaluer l'influence de la nature du PCA sur la rétention des propriétés mécaniques du coton et du polyester.

### 6.1 Matériels et méthodes

Les essais mécaniques ont été réalisés à l'ESTIT (Ecole Supérieure des Techniques Industrielles et Techniques) de Villeneuve d'Ascq. (La description de l'appareillage est en annexe 3)

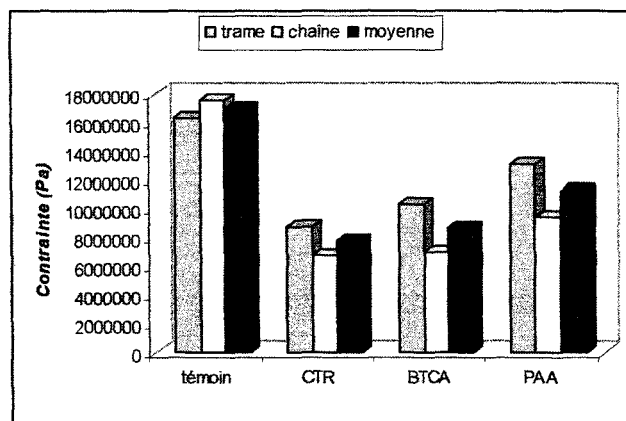
La manipulation consiste à déterminer la résistance à la rupture d'un échantillon de 6x25 cm, effiloché de chaque côté, ceci est répété 5 fois. Les textiles analysés ont été traités par une formulation renfermant le PCA (CTR, BTCA ou PAA), l'hypophosphite de sodium et la  $\beta$  CD.

### 6.2 Coton

A noter que les essais mécaniques en trame et en chaîne ont été effectués sur des échantillons fonctionnalisés séparément, mais possédant un taux de greffage proche.

Type de fils	Agent réticulant	% CD greffée
TRAME	CTR	6,78
	BTCA	11,45
	PAA	15,40
CHAÎNE	CTR	6,96
	BTCA	11,04
	PAA	14,14

Tableau 6 : Caractéristiques des échantillons testés en tenue mécanique pour le coton. Conditions  $X/\text{NaH}_2\text{PO}_4/\beta\text{CD}$  8/3/10 180°C 5 min.



Graphique 13 : Résistance à la rupture pour le coton en fonction du type de PCA.

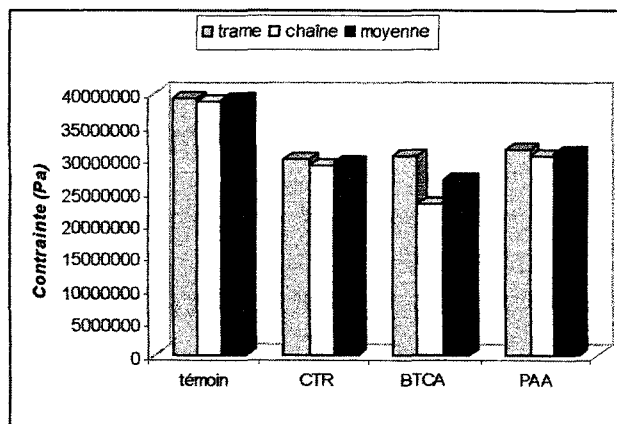
Nous pouvons constater d'après le graphique 13, que la réticulation génère une chute prononcée des performances mécaniques. En effet pour les trois PCA, une perte d'environ 50% est mesurée par rapport au témoin. Alors que le CTR et le BTCA aboutissent aux mêmes résultats, le PAA semble résister le mieux. Bien que ce soit pour ce dernier que le taux de greffage est le plus important. En effet plus la réticulation est importante, plus les propriétés mécaniques devraient être diminuées, or dans notre cas, nous observons le phénomène inverse. Le CTR possède le plus faible taux de greffage mais donne les pertes de résistance les plus sévères.

En fait nous pouvons remarquer que plus la chaîne du PCA est longue, plus la tenue des échantillons est améliorée et en particulier pour le PCA sous forme polymère. Le passage d'un triacide à un tétraacide ne modifie quasiment pas les données puisque l'ajout d'un carbone supplémentaire n'apporte pas une plus grande mobilité à la molécule. Par contre la flexibilité importante de la chaîne de PAA est bénéfique. Grâce à cette propriété, les chaînes de coton réticulées peuvent plus facilement équilibrer les tensions subies et ainsi conserver une meilleure tenue aux essais mécaniques, comparées au PCA sous forme monomère.

### 6.3 Polyester

Type de fils	Agent réticulant	% CD greffée
TRAME	CTR	11,53
	BTCA	13,67
	PAA	13,98
CHAINE	CTR	13,93
	BTCA	16,05
	PAA	15,42

Tableau 7 : Caractéristiques des échantillons de polyester testés en tenue mécanique. Conditions  $X/NaH_2PO_4/BCD$  8/1/10 180°C 5 min.



Graphique 14 : Résistance à la rupture pour le polyester en fonction du type de PCA.

Les résultats du graphique 14 relatif au polyester, présentent trois différences par rapport à ceux du coton. Tout d'abord la nature des fibres intervient dans la résistance à la

rupture. Ainsi alors que le coton ne résiste qu'à 35 daN, le polyester quant à lui, supporte quasiment le double. Ensuite à part pour le BTCA, dû probablement à une erreur expérimentale, nous observons que les fils de trame et de chaîne sont équivalents. Enfin les divers agents réticulants ont une résistance à la rupture comprise dans la même fourchette, rendant ainsi impossible leur différenciation.

Etant donné que la différence de structure chimique du PCA n'induit pas d'amélioration à la conservation des propriétés mécaniques, appuie l'hypothèse d'un greffage non covalent. En effet les fibres de coton réticulées par des polyacides à chaînes flexibles, peuvent utiliser cette propriété pour diminuer les tensions subies. Tandis que pour le polyester, comme il n'existe pas de lien PCA/fibres, ces dernières ne peuvent exploiter la mobilité du PCA pour contrecarrer la tension appliquée d'où les mêmes performances des trois PCA.

De plus nous pouvons remarquer que la perte de résistance à la rupture est beaucoup moins importante pour le polyester que pour le coton. Alors qu'avec ce dernier nous observons une perte de 50%, ici elle n'est que de l'ordre de 20%. Cette diminution est le fruit de la gêne occasionnée par le dépôt du copolymère, qui rigidifie un tant soit peu la structure, mais également que les fibres se désolidarisent lors du dépôt sur le cadre à picots des échantillons.

#### 6.4 Conclusion

Le problème de la perte de résistance à la rupture des textiles est imputable à la présence du PCA, qui induit un milieu acide, d'où une dépolymérisation du coton. Il diminue également la mobilité des fibres par réticulation. Actuellement comme nous avons pu le voir dans la partie bibliographique, les travaux sont tournés soit vers des additifs permettant une amélioration des propriétés mécaniques, soit vers de nouveaux systèmes, à partir de composés autres que les PCA.

Avec la fonctionnalisation par la CD des textiles, nous nous sommes retrouvés confrontés au même problème. Toutefois il a été possible d'observer que les deux modes de greffage mis en jeu n'avaient pas les mêmes répercussions. En effet le dépôt du copolymère

PCA/CD sur les fibres synthétiques tel que le polyester, octroyait de meilleurs résultats. La perte des propriétés mécaniques était moins importante et était indépendante de la nature du PCA. Tandis que pour le coton, où le greffage s'effectue par création de liens chimiques entre les fibres et les CD, les étoffes perdaient 50% de leur résistance. De plus ce phénomène peut être d'autant plus important puisque selon le type de PCA, nous modulons plus ou moins les possibilités de flexibilité des chaînes du coton pour équilibrer les tensions.

## VII CONCLUSION

Les études par spectroscopie infrarouge, par microscopie électronique à balayage et par le dosage par la phénolthaléïne, ont permis de mettre en évidence la fixation de la CD sur les fibres. Les spectres IR ont révélé soit la présence des bandes caractéristiques de la CD (cas du polyester), soit celle des bandes de l'ester (cas du coton). Grâce aux images obtenues par MEB, nous avons pu constater sur les textiles greffés l'apparition d'un dépôt de matière, qui se répartit de manière homogène autour des fibres.

Nous avons pu également vérifier qu'une fois fixée sur l'étoffe, la CD possède encore sa capacité à encapsuler les molécules organiques. En effet, le dosage par la PP a montré que bien que présente en faible quantité sur les fibres, la CD interagit avec la PP. Ainsi il a été possible d'étudier l'évolution de la teneur en CD en fonction de la variation des différents paramètres réactionnels et d'en conclure que plus le taux de greffage était important, plus la CD est ancrée dans un réseau tridimensionnel dense et moins elle est accessible pour la complexation.

L'étude de la résistance du greffage au traitement acide et basique est venue conforter l'existence des deux modes de fixation. En effet, le fait que la CD soit greffée de manière covalente ou déposée par simple enrobage, a été prouvée. Alors qu'un milieu alcalin concentré suffit à ôter entièrement la matière déposée sur le polyester, seulement la moitié, correspondante au greffage de la CD, a pu être enlevée dans le cas du coton.

Enfin, bien que l'étude MEB n'a montré aucune modification majeure de la forme profonde des fibres, les résultats des études colorimétrique et de la résistance des



propriétés mécaniques ont révélé que la fonctionnalisation des tissus par la CD altère l'aspect superficiel des fibres. Cette dernière procure une coloration jaune plus ou moins prononcée selon les conditions opératoires appliquées et une perte de la résistance à la rupture. Comme nous avons pu le mentionner dans la partie bibliographique, ce phénomène n'est pas la seule résultante de la présence de CD mais est imputable en grande partie à l'introduction du PCA. Ainsi, nous avons pu constater que la CD permettait d'atteindre d'une part des indices de blancheur supérieurs à ceux des étoffes uniquement traitées par le PCA et d'autre part, qu'elle rendait inutile l'emploi d'additifs supposés améliorer la blancheur. Néanmoins, ce phénomène ne s'est pas répété pour les propriétés mécaniques, puisque aucune amélioration n'a pu être visible.

- 1 Weltrowski M. Martel B. Morcellet M. Fibre ou matériau à base de fibres présentant des propriétés de complexation améliorées et des propriétés échangeuses de cations. Procédé d'obtention de telles fibres.  
Brevet PCT 00378 2000 US 09/913,448 2001
- 2 Yang C.Q. Wang X. Infrared spectroscopy studies of the cyclic anhydride as the intermediate for the ester crosslinking of cotton cellulose by polycarboxylic acids. II Comparison of different polycarboxylic acids.  
J.Polym.Chem. 34 p.1573-1580 1996
- 3 Welch C.M. Tetracarboxylic acids as formaldehyde-free durable press finishing agents Part I : Catalyst, additives and durability studies.  
Textile Res.J. 58(2) p.480-486 1988
- 4 Welch C.M. Formaldehyde-free DP finishing with polycarboxylic acids.  
Textile Chemist and Colourist American Dyestuff Reporter 83 p.19-26 1994
- 5 Odian G. La polymérisation. Principes et applications.  
Wiley Polytechnica Paris 1994
- 6 Martel B. Weltrowski M. Ruffin D. Morcellet M. Polycarboxylic acids as crosslinking agents for grafting cyclodextrins onto cotton and wool fabrics : Study of the process parameters.  
J.Appli.Polym.Sci. 83 p.1449-1456 2002
- 7 Fenyvesi E. Vikmon M. Szeman J. Redenti E. Delcanale M. Ventura P. Szejtli J. Interaction of hydroxy acids with  $\beta$  cyclodextrin.  
Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry 33 p.339-344 1999
- 8 Germain P. Bilal M de Brewer C. Beta-cyclodextrin/citric acid complexation equilibrium thermodynamic study. Apparent solubility of  $\beta$ CD in aqueous solutions of citric acid.  
Thermochimica Acta 259 p.187-198 1995
- 9 Trask-Morell B.J. Kottes Andrews B.A. Thermoanalytical characteristics of polycarboxylic acids investigated as durable press agents for cotton textiles.  
J.Appli.Polym.Sci. 42 p.511-521 1991
- 10 Welch C.M. Formaldehyde-free DP finishing with polycarboxylic acids.  
Textile Chemist and Colororist American Dyestuff Reporter 83 p.19-26 1994
- 11 Gillingham E.L. Lewis D.M. An FTIR study of anhydride formation on heating butane-tetracarboxylic acid in the presence of various catalysts.  
Textile Res.J. 69(12) p.949-955 1999
- 12 Morris N.M. Catalano E.A. Kottes Andrews B.A. FT-IR determination of degree of esterification in polycarboxylic acid crosslink finishing of cotton.  
Cellulose 2 p.31-39 1995
- 13 Bouchard Merritt Kirk R.E.  
Encyclopaedia of chemical technology 6 p.150-178 1982

- 14 Choi H-M. Non-ionic and cationic curing additives which improve the whiteness of citric acid treated cotton.  
Textile Chemist and Colourist American Dyestuff Reporter 25 p.19-24 1993

## CHAPITRE 7 : Etude de la polymerisation et de la reticulation des CD par les PCA.

### Partie A : Etude des parametres de synthese.

L'extension de la réaction mise en jeu dans le procédé d'infroissabilité des fibres cellulosiques par les PCA au greffage de la CD sur les textiles nous a permis de mettre en évidence qu'il était possible de fixer la CD soit de manière covalente, c'est à dire par création de liaisons chimiques entre les fibres et les CD, soit par le dépôt physique d'un copolymère PCA/CD autour des fibres. Etant donné que les PCA et les CD peuvent réagir sans nécessiter la présence du tissu, nous avons mis à profit ce phénomène pour développer une nouvelle méthode de préparation de polymères. Pour ce faire, il a fallu adapter les conditions réactionnelles et trouver une procédure expérimentale, permettant d'appliquer les paramètres opératoires employés pour le greffage de la CD sur les textiles mais en utilisant un matériel autre que celui dédié à la finition textile et plus adéquat à la synthèse de polymères.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier et d'optimiser la réaction de polycondensation entre les CD et les PCA et de caractériser par diverses méthodes, les produits ainsi synthétisés. Et ainsi démontrer que par ce nouveau type de polymérisation, nous pouvons espérer atteindre des macromolécules qui peuvent rivaliser avec celles obtenues par les procédés antérieurs.

#### I PROTOCOLE OPERATOIRE

Le principe de la synthèse des PolyPCA-CD est décrit par la figure 1, son mécanisme a été discuté dans le chapitre précédent.

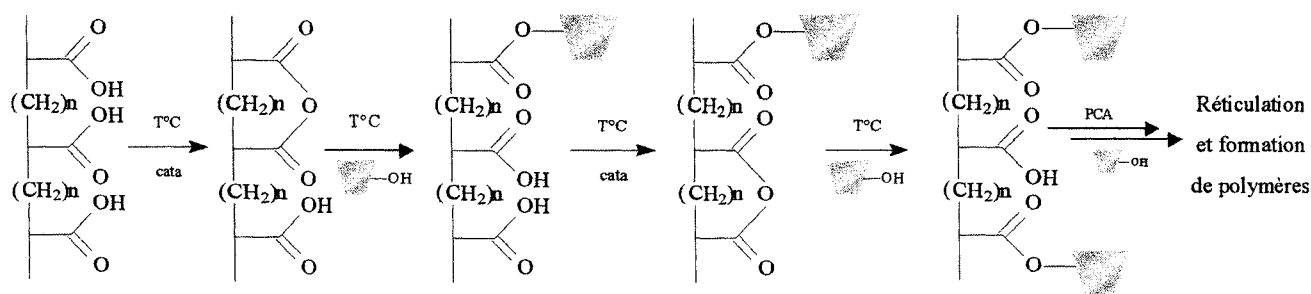


Figure 1 : Réaction de polycondensation entre les PCA et les CD pour l'obtention de polymères.

La séquence réactionnelle se décompose en quatre étapes :

- 1 Pesée et solubilisation des réactifs
- 2 Concentration de la solution
- 3 Traitement thermique : sous vide ou sous air
- 4 Récupération et purification

Elle peut se résumer par la figure 2.

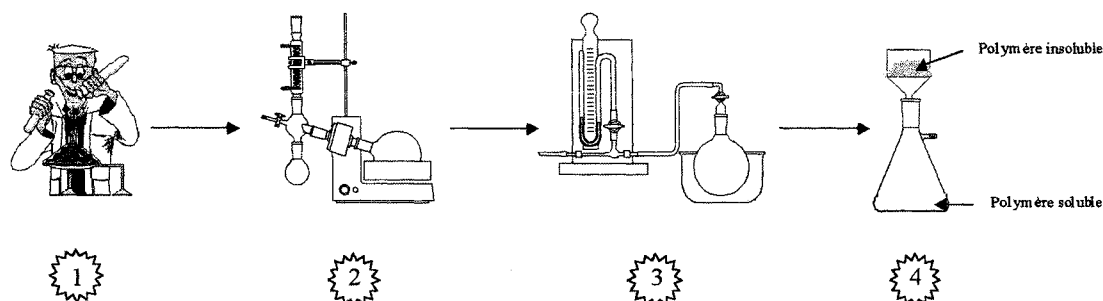


Figure 2 : Représentation de la séquence réactionnelle mise en jeu lors de la synthèse de polymères.

### 1.1 Pesée et solubilisation des réactifs

La synthèse consiste dans un premier temps, à préparer une solution aqueuse renfermant une composition ternaire X/Y/Z des trois réactifs, où

X correspond à x g d'acide polycarboxylique

Y correspond à y g de catalyseur

Z correspond à z g de CD,

ceci pour un volume de 100 mL de solution.

Les réactifs mis en jeu, sont les mêmes que ceux utilisés pour le greffage de la CD sur les textiles et leur description est effectuée dans le chapitre 6.

### 1.2 Concentration de la solution

L'excès d'eau est ôté par passage à l'évaporateur rotatif pour obtenir un mélange visqueux.

### 1.3 Traitement thermique

La réticulation des CD par les PCA se réalise en plaçant le mélange réactionnel dans un bain d'huile à température et pendant un temps déterminé, relié ou non à une pompe à vide.

### 1.4 Récupération et purification

Enfin de réaction, on additionne de l'eau au milieu et on le laisse sous agitation magnétique pendant 10 minutes afin de solubiliser les produits initiaux et la fraction de polymère soluble. La solution est filtrée sur verre fritté (porosité 1), le filtrat est concentré, dialysé (membrane 12-14000 daltons pendant 3 jours) et lyophilisé pour aboutir au polymère hydrosoluble. Quant au polymère insoluble, il est lavé par deux fois 100mL d'eau et deux fois 100mL d'acétone puis séché à 70°C pendant 24 heures.

Le rendement est égal à

$$\left( \frac{\text{masse}_{\text{polymère}}}{\text{masse}_{\text{CD}} + \text{masse}_{\text{PCA}}} \right) * 100$$

Pour la suite du manuscrit, nous définissons les polymères solubles ou insolubles par le terme général PolyPCA-CD, regroupant la nature du réticulant et de la CD mis en jeu pour la synthèse.

	$\alpha$ CD	$\beta$ CD	$\gamma$ CD	HP CD	RAMEB CD
CTR	PolyCTR- $\alpha$ CD	PolyCTR- $\beta$ CD	PolyCTR- $\gamma$ CD	PolyCTR-HPCD	PolyCTR-RAMEBCD
BTCA	PolyBTCA- $\alpha$ CD	PolyBTCA- $\beta$ CD	PolyBTCA- $\gamma$ CD	PolyBTCA-HPCD	PolyBTCA-RAMEBCD
PAA	PolyPAA- $\alpha$ CD	PolyPAA- $\beta$ CD	PolyPAA- $\gamma$ CD	PolyPAA-HPCD	PolyPAA-RAMEBCD
Mal	PolyMal- $\alpha$ CD	PolyMal- $\beta$ CD	PolyMal- $\gamma$ CD	PolyMal-HPCD	PolyMal-RAMEBCD
Glu	PolyGlu- $\alpha$ CD	PolyGlu- $\beta$ CD	PolyGlu- $\gamma$ CD	PolyGlu-HPCD	PolyGlu-RAMEBCD
Oxa	PolyOxa- $\alpha$ CD	PolyOxa- $\beta$ CD	PolyOxa- $\gamma$ CD	PolyOxa-HPCD	PolyOxa-RAMEBCD

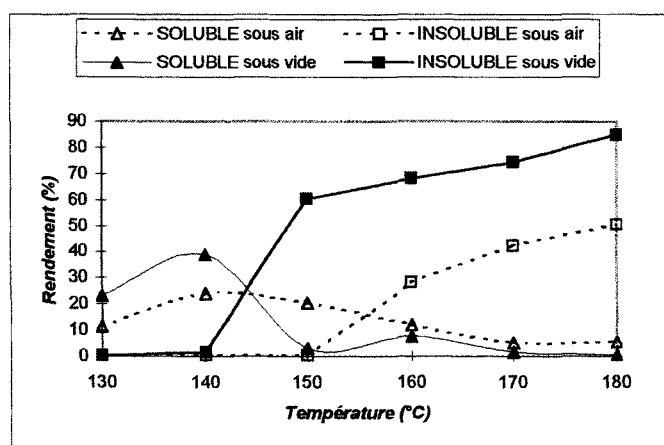
Tableau 1 : Récapitulatif des abréviations utilisées pour les polymères.

## II ETUDE DE LA VARIATION DES PARAMETRES REACTIONNELS

Pour ne pas surcharger les graphiques, les incertitudes sur le rendement ne sont pas indiquées. Elles sont de l'ordre de 5%.

### 2.1 Influence de la température de réaction

L'expérience consiste à synthétiser des polymères pour différentes températures en travaillant sous vide ou sous air et d'évaluer les proportions respectives en fraction soluble et insoluble.



Graphique 1 : Rendement en polymères en fonction de la température. (CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ /BCD 10/3/10 30 min).

Le graphique 1 fait ressortir deux caractéristiques. Tout d'abord plus la température de réaction augmente, plus le rendement en fraction soluble diminue au profit de l'accroissement de celui concernant les polymères à haut taux de polymérisation.

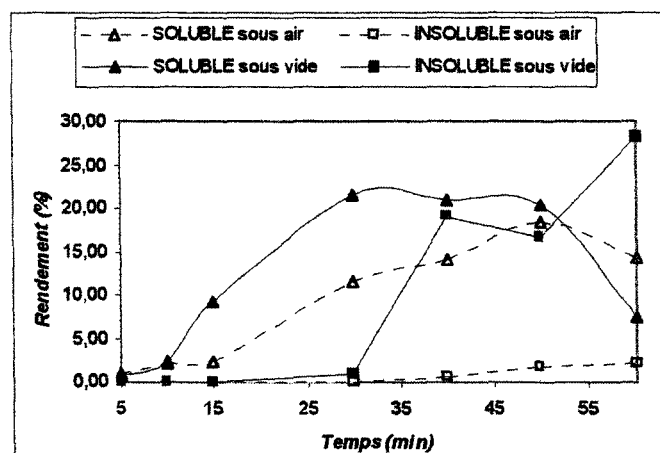
Ensuite les courbes relatives à un travail sous vide sont toujours au-dessus de celles obtenues sous conditions atmosphériques. En effet le vide permet d'une part d'améliorer nettement les rendements et d'autre part son application diminue de  $10^{\circ}\text{C}$  la température seuil d'obtention des polymères insolubles. De plus son influence est plus marquée pour la fraction insoluble que celle soluble, puisque le rendement n'est doté que de 15% supplémentaire pour cette dernière alors que pour la première, par exemple à  $180^{\circ}\text{C}$  nous passons de 50 à 85% de rendement, quand l'atmosphère est respectivement l'air et le vide.

Suite à ces résultats, pour la suite de l'étude d'optimisation des paramètres réactionnels, les polymères insolubles seront synthétisés à  $170^{\circ}\text{C}$  tandis que les polymères solubles à  $140^{\circ}\text{C}$ .

## 2.2 Influence du temps de réaction.

Le mélange ternaire est constitué des mêmes protagonistes avec les mêmes concentrations que précédemment, nous avons également fixé la température à  $170^{\circ}\text{C}$  ou  $140^{\circ}\text{C}$  selon la nature du polymère souhaitée. Nous avons observé l'influence du temps de réaction sur le rendement pour un travail sous vide ou sous air.

### 2.2.1 Etude à $140^{\circ}\text{C}$



Graphique 2 : Rendement en polymères en fonction du temps de réaction à  $140^{\circ}\text{C}$ . (CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ /BCD 10/3/10).

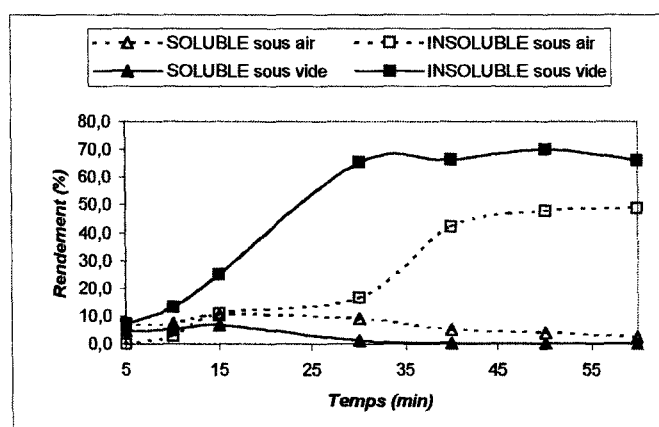


Bien que  $140^{\circ}\text{C}$  soit la température favorable à la synthèse des polymères solubles, il est difficile quelquesoit la durée du traitement thermique et l'atmosphère de travail d'obtenir un rendement supérieur à 20%. Nous pouvons uniquement observer que plus le temps de réaction croit, plus le rendement s'élève jusqu'une heure de réaction sous air et que celui ci atteint un palier à partir de 30 minutes de réaction sous vide.

De nouveau la cinétique de l'estérification est plus rapide pour le travail sous vide, puisque 25 minutes de réaction suffisent pour produire 20% de fraction soluble alors que sous air, il faut le double de temps.

Enfin le fait d'opérer à plus basses températures n'inhibe pas totalement la fabrication des polymères insolubles. Toutefois ceci n'est vrai que dans le cas des réactions sous vide. Car le tracé relatif au travail sous air reste plat pour toute la gamme de durées appliquées alors que sous vide, nous constatons que le rendement croit avec le temps de traitement. Il atteint un rendement proche de 30% pour une heure de réaction. Il est à noter que cette valeur est même supérieure à celle correspondant à la fraction soluble, logiquement placée dans ses conditions optimales.

### 2.2.2 Etude à $170^{\circ}\text{C}$



Graphique 3 : Rendement en polymères en fonction du temps de réaction à  $170^{\circ}\text{C}$ . (CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ /BCD 10/3/10).

Les synthèses à  $170^{\circ}\text{C}$  produisent en effet une prédominance des polymères insolubles. La fraction soluble est obtenue minoritairement et son rendement reste inférieur à 10% sur toute la gamme de temps et décroît avec les durées de réaction croissantes.

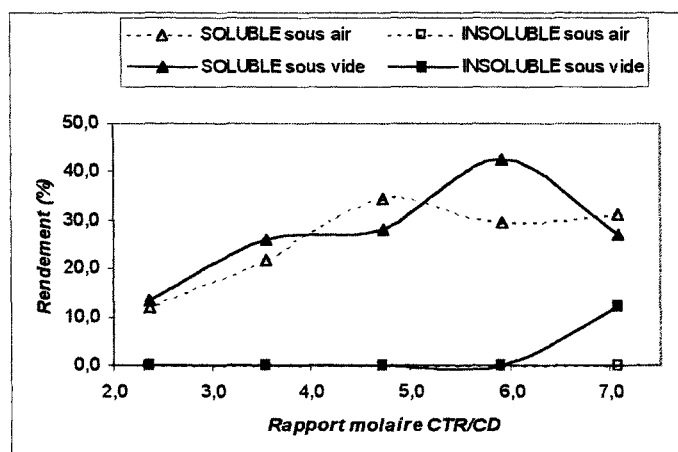
Egalement ce résultat est conservé quelle que soit l'atmosphère de travail appliquée, sous vide ou non.

Quant aux polymères insolubles, nous pouvons remarquer que plus le temps est important, plus le rendement est élevé. En effet, nous gagnons 60% de rendement en passant de 5 à 30 minutes de réaction, pour atteindre un palier à 70%. Enfin le vide est favorable aux forts taux de production de la fraction insoluble. Le vide accélère l'estérification, puisque pour obtenir 50% de rendement, il faut uniquement 25 minutes de réaction sous vide contre 50 minutes sous air.

### 2.3 Influence de la quantité d'agent réticulant

L'objectif de cette étude est de quantifier l'impact de la concentration en agent réticulant, par conséquent du rapport molaire entre l'acide citrique et la CD, sur le rendement des divers produits.

#### 2.3.1 Etude à 140°C



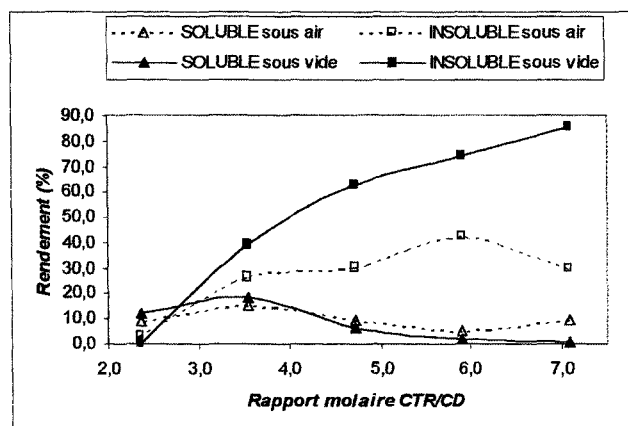
Graphique 4 : Rendement en polymères en fonction du rapport molaire CTR/CD à 140°C.  
(CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/BCD X<sub>3</sub>/10 30.min).

Nous observons dans le cas présent (graphique 4), que seul le polymère soluble est obtenu dans la gamme de CTR/CD exploitée.

Nous pouvons voir que la réaction de polymérisation dépend du rapport molaire CTR/CD notamment pour des valeurs comprises entre 2 et 5.

Enfin le graphique 4 ne révèle pas de différenciation de comportement des courbes relatives à la fraction soluble pour les deux types d'atmosphère.

### 2.3.2 Etude à 170°C



Graphique 5 : Rendement en polymères en fonction du rapport molaire CTR/CD à 170°C.  
(CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/BCD X<sub>3</sub>/10 30 min).

La formation de polymères solubles est comme pour toutes les expériences à 170°C très minoritaire, les taux obtenus tournent autour de 10% et sont équivalents pour les deux atmosphères de travail. Le graphique 5 montre que les faibles valeurs de CTR/CD permettent d'obtenir du polymère soluble en quantité non négligeable.

Quant à la fraction insoluble, elle voit l'accroissement de son rendement en fonction de l'augmentation du rapport molaire CTR/CD. Ceci est d'autant plus marqué pour les faibles rapports, en effet le rendement augmente rapidement au départ, il passe d'une valeur nulle à 40%, quand la proportion CTR/CD varie de 2,4 à 3,6. Puis plus nous avançons vers de hauts rapports molaires, plus ce gain de rendement s'amenuise, jusqu'à ce que nous tendons vers un palier.

De nouveau, il est possible de voir l'influence du vide sur le rendement de la fraction insoluble. En effet sur le graphique 4, la courbe relative au travail sous air est en dessous de celle sous vide. Plus le rapport molaire augmente, plus la différence entre les deux tracés se précise. De plus le fait de réaliser les synthèses sous air semble être peu dépendant de la concentration en agent réticulant dans le milieu réactionnel, car la production de polymères

atteint vite sa valeur optimale (pour un rapport de 3,6) et ne la quitte plus, même pour des rapports CTR/CD élevés.

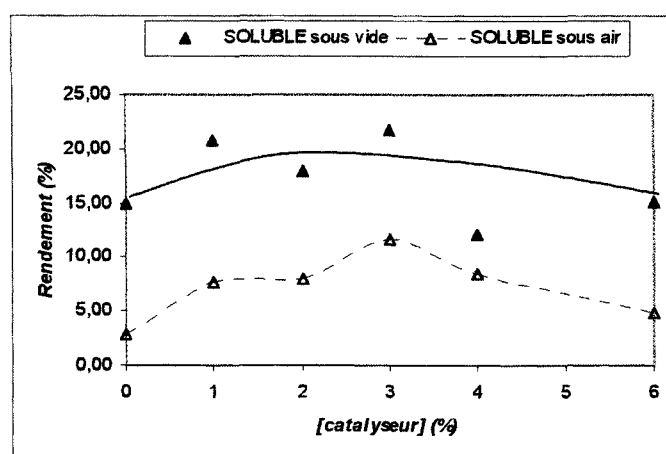
Enfin il est à noter que la combinaison d'un travail sous vide et un rapport molaire important génère une augmentation croissante du rendement en polymère insoluble, qui dans les conditions extrêmes n'est pas loin de 90%.

## 2.4 Influence de la quantité de catalyseur

Bien que le rôle du catalyseur soit toujours controversé pour le traitement d'infroissabilité des fibres naturelles (voir la partie bibliographique sur les textiles), ce dernier est néanmoins indispensable si des taux de réticulation notables sont envisagés.

Nous allons dans cette manipulation étudier les variations du rendement pour différentes concentrations en catalyseur, afin de voir si sa présence est également obligatoire pour la conception de polymères de CD.

### 2.4.1 Etude à 140°C

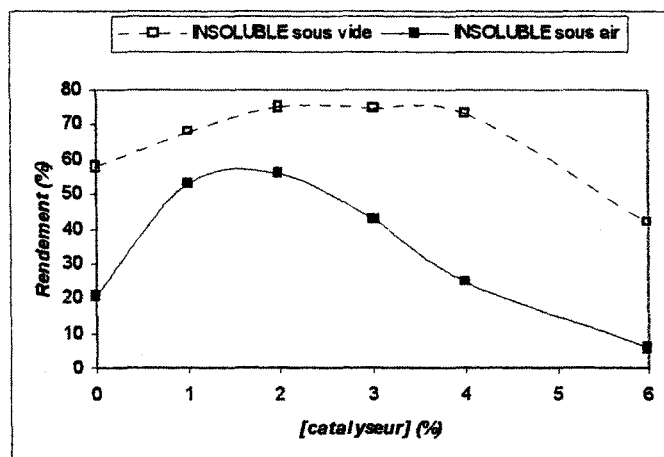


Graphique 6 : Rendement en polymères solubles en fonction de la concentration en catalyseur à 140°C.  
(CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/BCD 10%/10 30min).

A 140°C, nous constatons que la concentration en catalyseur, vis à vis du rendement en polymères solubles joue un rôle différent selon que nous travaillons sous vide ou sous air. En effet nous observons que sous vide son influence est peu marquée, puisque même sans catalyseur, nous obtenons une proportion non négligeable en polymères

solubles, de l'ordre de 15%. Alors que sous air, le catalyseur est plus utile. Le rendement peut être tripler quand la concentration en catalyseur passe de 0 à 3%.

#### 2.4.2 Etude à 170°C



Graphique 7 : Rendement en polymères insolubles en fonction de la concentration en catalyseur à 170°C.  
(CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/BCD 10/10/30 min).

L'élaboration des polymères insolubles est affectée par la variation de la quantité de catalyseur, en particulier lorsque nous ne travaillons pas sous vide, en effet sous air l'amplitude de la courbe est deux fois plus grande que sous vide.

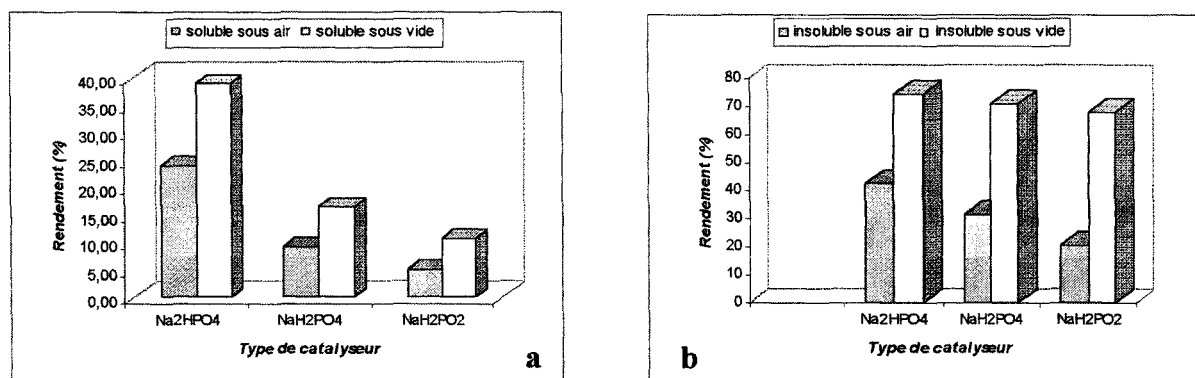
La concentration massique optimale est de l'ordre de 3% sous vide et de 1,5% sous atmosphère.

Toutefois il est important de noter que nous pouvons obtenir du polymère en toute absence de catalyseur et que par ailleurs, son excès peut nuire assez fortement au rendement. En effet le graphique 7 montre une décroissance de la quantité de polymères synthétisés lorsque la proportion en catalyseur dépasse les 2% pour un travail sous air et 4% pour un travail sous vide.

#### 2.5 Influence de la nature du catalyseur

L'expérience décrite précédemment a mis en évidence que la concentration en catalyseur, le monohydrogénophosphate, ne possédait qu'un très faible impact sur le

rendement de la polycondensation. Nous avons voulu voir s'il en était de même pour la nature du catalyseur phosphoré employé.

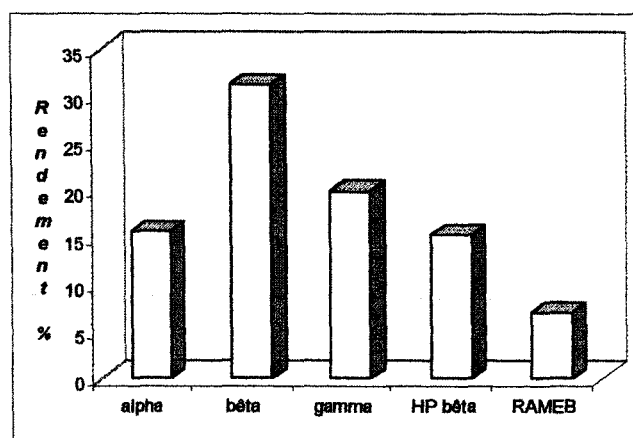


Graphique 1 : Rendement en polymères en fonction du type de catalyseur a) à 140°C et b) à 170°C. (CTRY/BCD 10/3/10 30 min).

Le point marquant qui ressort du graphique 8 est le fait que les histogrammes développent une évolution parallèle que ce soit à 140°C ou à 170°C ou sous vide ou sous air. En effet aux deux températures et aux deux atmosphères, nous obtenons le même classement des trois catalyseurs. A savoir par ordre d'activité décroissante, le monohydrogénophosphate, le dihydrogénophosphate et l'hypophosphite de sodium.

## 2.6 Influence de la nature de la CD

Le but de la manipulation consiste à voir si la production de polymères est sensible d'une part au changement de la dimension de la cavité du macrocycle, par comparaison des trois CD natives et d'autre part à l'introduction de divers substituants sur les fonctions hydroxyles, par étude de deux dérivés, l'HP et la RAMEB β CD.



Graphique 2 : Rendement en polymères solubles en fonction du type de CD à 140°C. (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/CD 10/3/10 30 min vide).

Les différentes CD testées se classent en trois « groupes ». Le premier correspond à la β CD, qui procure le meilleur rendement en fraction soluble, de l'ordre de 30%. Elle domine largement les autres puisque l'élaboration de polymères est améliorée d'un facteur deux.

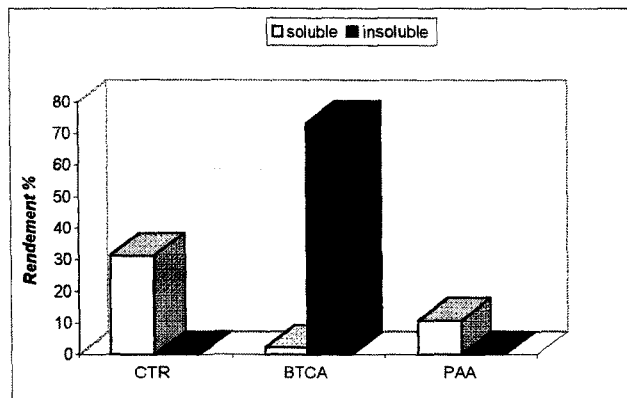
Ensuite dans le deuxième groupe, nous retrouvons l'α CD, la γ CD et l'HP CD, parmi celles-ci la γ CD est très légèrement plus productive (20% de rendement), quant au rendement pour l'α CD et l'HP CD il est équivalent.

Enfin la RAMEB CD (3<sup>ème</sup> groupe) ferme la marche. Malgré l'application des conditions opératoires optimales à l'obtention de polymères solubles, elle ne génère qu'un très faible rendement proche de 7%.

## 2.7 Influence de la fonctionnalité de l'agent réticulant

Comme nous avons pu le voir dans le deuxième chapitre, la réaction de polycondensation entre les acides polyfonctionnels et les CD, dépend de la capacité de l'acide à se cycliser en anhydride et ainsi réagir avec les fonctions hydroxyles du macrocycle. Les études menées dans le domaine textile sur l'infroissabilité des fibres naturelles, ont permis d'évaluer toute une panoplie de polyacides, présentant de deux à une multitude de fonctions carboxyliques<sup>1</sup>, pour conclure que les tétraacides étaient les plus aptes à la réticulation de la cellulose. Nous avons réalisé la même démarche, appliquée cette fois à la synthèse de polymères.

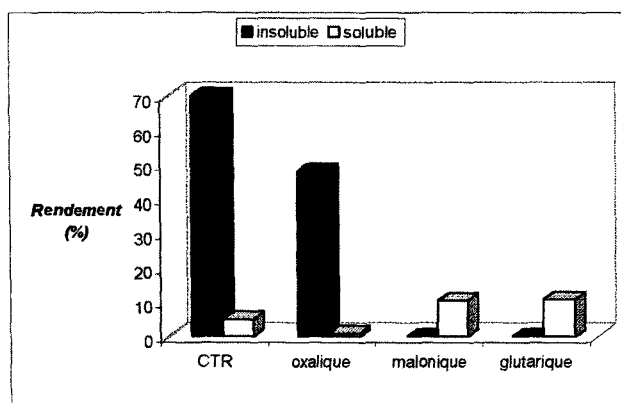
### 2.7.1 Acides polyfonctionnels de fonctionnalité supérieure ou égale à 3



Graphique 3 : Rendement en polymères en fonction du type de réticulant à 140°C. (X/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/BCD 10/3/10 30 min vide).

Par le graphique 10, nous pouvons remarquer qu'à 140°C le triacide (CTR), le tétraacide (BTCA) et le polyacide (PAA) adoptent des comportements différents. Le CTR et le PAA donnent majoritairement des polymères solubles à hauteur de 30% pour le premier et de 10% pour le deuxième. Néanmoins la chose la plus surprenante est le taux élevé de l'ordre de 70%, de polymères insolubles obtenus à partir du tétraacide. Le BTCA est très favorable à la production de la fraction insoluble, même placé dans des conditions opératoires plus "douces" que celles observées précédemment pour le CTR.

### 2.7.2 Diacides



Graphique 4 : Rendement en polymères en fonction de la fonctionnalité de l'acide à 160°C. (X/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/BCD 10/3/10 30 min vide).



Le fait de réduire la fonctionnalité de l'acide modifie le rendement de la réaction de polycondensation. Alors que le triacide dans les mêmes conditions opératoires donne un rendement en polymère insoluble de 70%, dans le cas présent le rendement (polymères insoluble et soluble) est beaucoup plus faible, de l'ordre de 20%. De plus, malgré des conditions propices aux polymères insolubles, les diacides produisent essentiellement de la fraction soluble.

Toutefois nous constatons que l'acide oxalique se détache des deux autres diacides, en effet il produit un composé insoluble à hauteur de 48%. Néanmoins au vu de la coloration marron très prononcée du résidu, il semble être plus un produit de dégradation par oxydation de la CD, plutôt qu'un polymère.

Nous obtenons par ordre de réactivité croissante : Mal/Glu < Ox << CTR. Ceci confirme qu'il est préférable d'utiliser au moins un triacide.

Remarque : L'obtention d'homopolymère de CTR est possible mais de manière très négligeable, en appliquant une température de 170°C pendant 30 minutes de réaction sous vide à partir sur un mélange 10/3 de CTR et de monohydrogénophosphate de sodium.

## 2.8 Fractionnement des masses moléculaires

L'objectif fixé est de quantifier les proportions relatives des polymères solubles en fonction de leur masse molaire par la méthode de dialyse fractionnée lors d'une synthèse classique (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/BCD 10/3/10 140°C 30 minutes sous vide).

Les polymères sont dialysés successivement dans des membranes de seuil de coupures égal à 3500, 12-14000 et 50000 daltons. Nous commençons par la dialyse dans la membrane de 3500 daltons durant 3 jours. Dans ce cas, nous récupérons la fraction de polymère externe de la membrane de taille inférieure à 3500 daltons et nous dialysons de nouveau la fraction interne de la membrane dans une membrane de 12-14000 daltons et ainsi de suite. Ceci permet d'obtenir quatre fractions de polymères de tailles différentes : inférieure à 3500 (<3500), comprise entre 3500 et 12-14000 (3500 < <12-14000), comprise entre 12-14000 et 50000 (12-14000 < <50000) et supérieure à 50000 daltons (>50000).

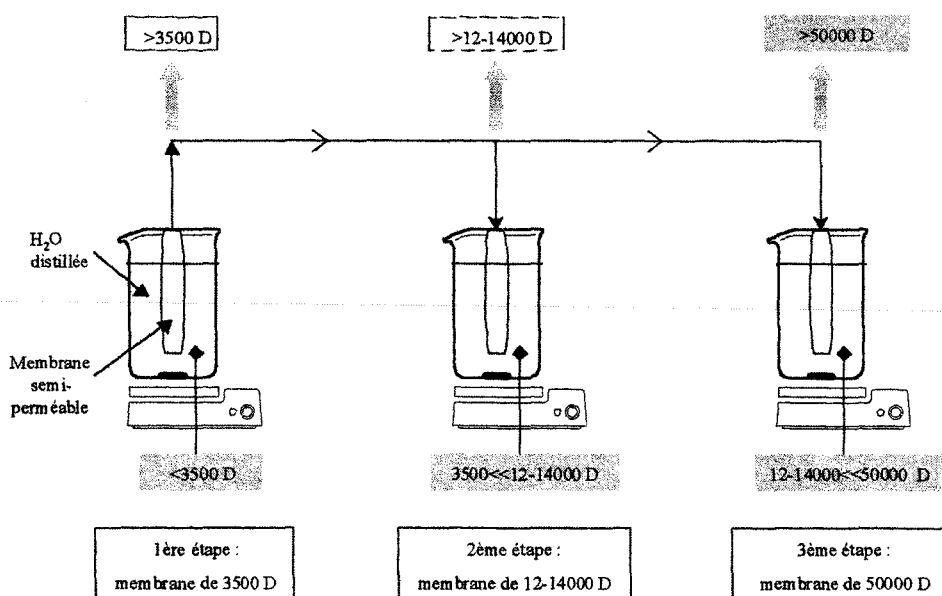
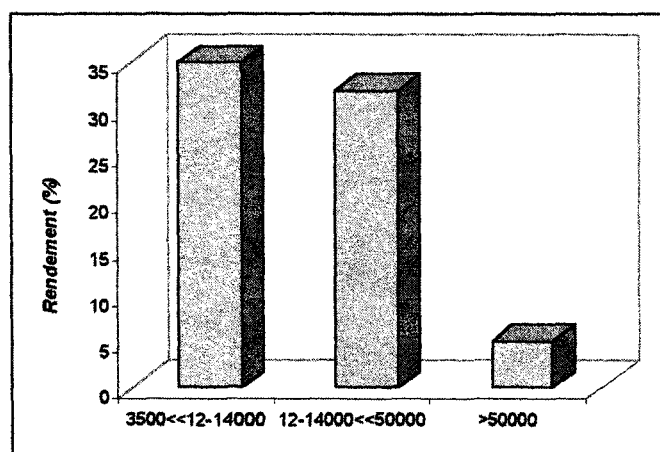


Figure 3 : Schéma du fractionnement des polymères. (les fractions analysées sont en gris)

Seuls les polymères de taille supérieure à 3500 daltons seront considérés comme des polymères de CD. La première fraction de taille inférieure à 3500 daltons correspond à des dimères, des monomères et des réactifs n'ayant pas réagi.

Le rendement obtenu pour chaque fraction est calculé par la formule suivante :

$$Rdt = \frac{\text{masse de polymère récupéré}}{\text{masse de polymère de taille } > 3500\text{ D}} * 100$$



Graphique 5 : Rendement en polymères en fonction de leur masse molaire.

La technique de la dialyse fractionnée employée nous a permis d'isoler des polymères de masse, comprise entre 3500 et plus de 50000 g/mol. La polycondensation entre

les PCA et les CD génère essentiellement des polymères de masse inférieure à 50000 daltons. En effet la fraction supérieure à 50000 daltons est minoritaire puisqu'elle ne représente que 5%.

Nous pouvons également remarquer que le total diffère de 100%. La perte de 28% est imputable à l'expérimentation, qui n'autorise pas une récupération complète des polymères lors des passages successifs des solutions dans les différentes membranes.

## 2.9 Interprétation et discussion des résultats.

Durant ces travaux d'optimisation des paramètres réactionnels, le fait marquant que nous pouvons apprécier est que les deux types de polymères peuvent être synthétisés de manière sélective. En effet l'ajustement des conditions favorise plus ou moins la proportion obtenue pour l'un des deux. Par exemple, une synthèse à 140°C pendant 30 minutes donne majoritairement de la fraction soluble, alors qu'à 170°C pour un même temps, c'est la fraction insoluble qui prédomine. Cependant la gamme de valeurs possibles pour le rendement diffère. Nous remarquons que la réaction produit plus facilement des polymères insolubles, dont le rendement atteint souvent les 70% et même pour certains cas, il n'est pas loin des 100%. Par contre l'obtention de polymères solubles est défavorisée au profit des polymères à haut degré de polymérisation et se voit ainsi limitée, puisque uniquement des taux de 30% sont envisageables.

L'application du vide procure un gain énergétique à la polycondensation, se traduisant premièrement par un meilleur rendement quelquesoit le paramètre réactionnel étudié, de plus le vide peut compenser partiellement l'absence de catalyseur. Les rendements obtenus sans catalyseur ou pour de faibles concentrations sont du même ordre de grandeur que ceux d'une expérience classique utilisant 3% de catalyseur. Deuxièmement le vide octroie la possibilité d'opérer les synthèses à des températures plus basses. Pour un rendement donné, la température est inférieure de 10°C à celle d'un traitement sous air.

Quant aux paramètres température et temps de réaction, ils agissent de manière similaire. En effet la hausse de l'un ou l'autre est toujours synonyme de la formation préférentielle de polymères insolubles, même si la synthèse est réalisée dans des conditions propices à l'obtention de la fraction soluble.

Les agents réticulants apportent également des résultats caractéristiques selon leur fonctionnalité. Le moins réactif de tous est le PAA, qui fournit un rendement faible en polymère soluble. Le CTR est le candidat qui permet au mieux de moduler le sens de la réaction vers la formation de polymères solubles ou insolubles. En effet il est aisé de produire assez sélectivement un des deux types de produits, en jouant sur la température de traitement. Ensuite nous pouvons noter la particularité du BTCA, résidant à former majoritairement des polymères insolubles même à très basses températures. Enfin comparés aux acides polycarboxyliques, les diacides même aidés par des températures de réaction élevées, polycondensent très mal.

La quantité d'agent réticulant mise en jeu lors d'une synthèse régule également le degré de polymérisation du polymère produit. A savoir une concentration élevée aura tendance à déplacer la réaction vers la formation de polymères réticulés donc insolubles, à l'inverse d'une faible concentration qui autorise un moindre degré de réticulation et la possibilité de polymères solubles.

Contrairement à l'agent réticulant, la nature et la concentration du catalyseur influent d'une moindre mesure sur les résultats. Nous pouvons seulement observer une différenciation au niveau des valeurs de rendement obtenu. Quelqueroit la température ou l'atmosphère appliquée, le classement en terme de réactivité des trois catalyseurs ne varie pas.

En ce qui concerne la proportion en catalyseur introduite, sous atmosphère les courbes obtenues adoptent une forme « en cloche », dont le maximum est compris entre 1 et 3%. Sous vide, la concentration en catalyseur n'est responsable d'aucun changement

notable du rendement. En effet sans catalyseur, nous obtenons quand même du polymère, à l'opposé si nous en mettons en excès, cela peut nuire au rendement.

Enfin toutes les CD ne sont pas dotées des mêmes chances pour la polycondensation avec les acides polyfonctionnels. La dimension de la cavité, mais surtout la substitution des fonctions hydroxyles interviennent également. Nous constatons trois catégories de CD, la  $\beta$  CD donnant les plus hauts rendements, la RAMEB CD nettement détachée des autres par ses piètres résultats et enfin l' $\alpha$  CD, la  $\gamma$  CD et l'HP CD, qui forment un ensemble intermédiaire.

La réaction mise en jeu est une réaction de polycondensation obéissant à l'équilibre classique  $\text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$ , et également à la formation d'anhydrides par la réaction  $2 \text{RCOOH} \rightleftharpoons (\text{RCO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Toute augmentation de température est synonyme de l'accélération de la réaction d'estérification. Les temps de réaction élevés, ainsi que l'application du vide sont également propices à l'élimination de l'eau, procurant un déplacement favorable de l'équilibre vers la production d'ester.

Quant au degré d'avancement de la réaction, ils sont directement reliés au degré de réticulation. Etant donné que nous sommes en présence d'un mélange de réactifs de fonctionnalité moyenne élevée, à savoir les acides polyfonctionnels considérés comme difonctionnels, si nous supposons qu'ils réagissent par deux fois et les CD possédant 21 fonctions hydroxyles, le phénomène de réticulation est très probable et très rapide.

Par conséquent, comme la littérature a pu le démontrer dans le cas de la synthèse de polymères à base d'épichlorhydrine<sup>23/4</sup>, l'obtention de polymères solubles requière une réaction de polycondensation peu étendue, donc avec une certaine maîtrise des paramètres. Alors que si le but recherché est la production de polymères insolubles, il suffit de laisser la réaction, qui fournira rapidement un réseau tridimensionnel dense.

La différence de réactivité des CD natives est quant à elle difficile à expliquer. Par contre pour celle des divers dérivés, la raison majeure est la différence de substitution des fonctions hydroxyles. Le fait d'ajouter un bras espaceur, symbolisé par les fonctions hydroxypropyles de l'HP CD, ne génère aucune conséquence positive ou négative sur le rendement, l'HP CD donne des résultats contenus dans la moyenne. En revanche, la méthylation des fonctions hydroxyles dans le cas de la RAMEB est néfaste à la réaction. En effet, ici nous n'augmentons pas le nombre d'hydroxyles ou leur mobilité comme pour l'HP CD, mais au contraire nous en diminuons le nombre (14 fonctions sur 21 se retrouvent méthylées) et en plus nous ajoutons aux fonctions hydroxyles restantes, une gêne stérique supplémentaire pour l'attaque sur l'anhydride.

Enfin les différences comportementales des agents réticulants peuvent être déduites des comparaisons avec les études sur l'infroissabilité des fibres naturelles. Welch<sup>5</sup> fut le premier à mettre en évidence la prédominance du BTCA sur les autres polyacides. Ce phénomène est applicable aux polymères puisque le BTCA même dans des conditions douces par rapport au CTR, ne produit que du polymère insoluble, ce qui prouve sa meilleure réactivité.

Quant aux piètres performances des diacides, il faut de nouveau se référer à l'ennoblissement textile<sup>6</sup> où il avait déjà été prouvé que les acides incapables de former un anhydride de cinq ou six chaînons, ne donnaient aucune réticulation de la cellulose. Le passage par l'intermédiaire anhydride, améliore très largement les résultats, comparé au passage par une simple estérification. Il en est de même pour la synthèse de polymères puisque nous pouvons observer que les diacides même dans des conditions poussées (160°C), ne produisent qu'une très faible quantité de polymères. En effet parmi les trois diacides étudiés, seul l'acide glutarique est candidat à la formation d'un anhydride à six chaînons, comme le montre la figure 3.

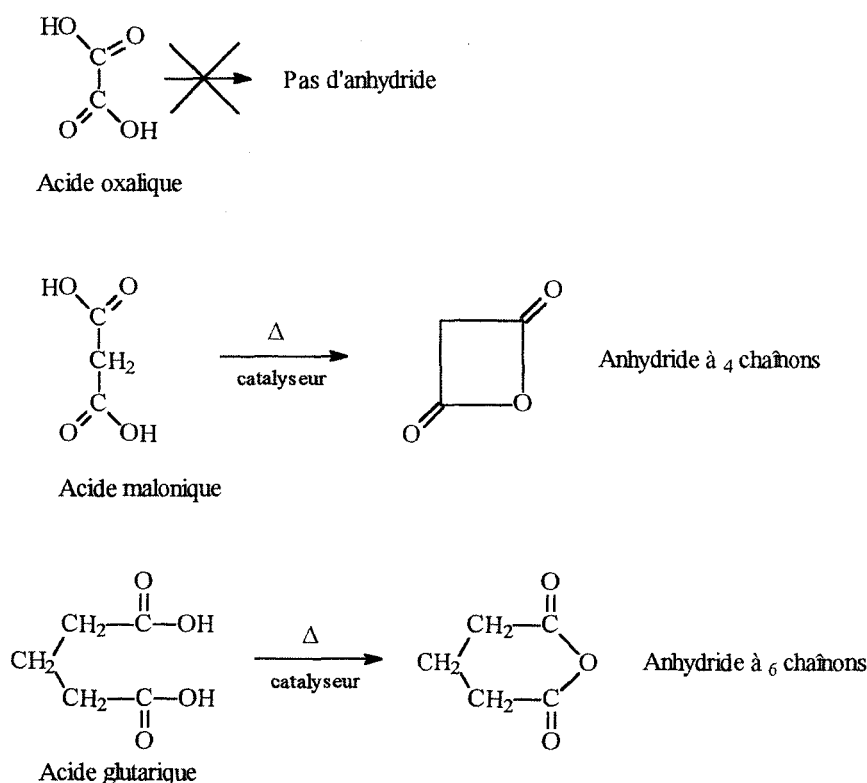


Figure 4 : Déshydratation en anhydride des diacides.

Quant à l'acide oxalique et malonique, avec le premier la formation de l'anhydride n'est pas envisageable, avec le deuxième, l'anhydride obtenu est à quatre chaînons et par conséquent instable. Cependant il est tout de même possible de former un polymère, certes en très faible quantité, probablement par réaction d'estérification directe entre les hydroxyles de la CD et les fonctions carboxyliques, sans passage par l'anhydride.

Enfin l'explication du taux de polymères peu important dans le cas de l'acide glutarique provient de l'absence d'une troisième fonction carboxylique. En effet, malgré que l'acide glutarique produit l'anhydride qui réagit bien avec la CD, le défaut d'une troisième fonction acide n'autorise pas la formation d'un second anhydride. Par conséquent il n'y a pas ou peu de seconde estérification.

En résumé comme les nombreuses études bibliographiques<sup>7</sup> sur l'infroissabilité des fibres, étudiant des polyacides aptes à former soit des anhydrides à cinq chaînons soit à six chaînons soit les deux, ont pu en conclure, la réticulation est meilleure si :

- \* la formation d'un anhydride à 5 ou 6 chaînons est possible
- \* le polyacide est doté d'au moins 3 fonctions carboxyliques. La troisième permet de former un 2<sup>ème</sup> anhydride, qui donnera lui-même une seconde réaction d'estérification du

PCA. Cette dernière est plus probable et plus importante à partir de l'anhydride, plutôt que par une 2<sup>ème</sup> estérification directe.

Comme le BTCA et le CTR sont capables de former les deux types d'anhydride selon leur conformation initiale et possèdent plus de 2 fonctions carboxyliques, ils procurent de meilleurs rendements que OXA, MAL et GLU.

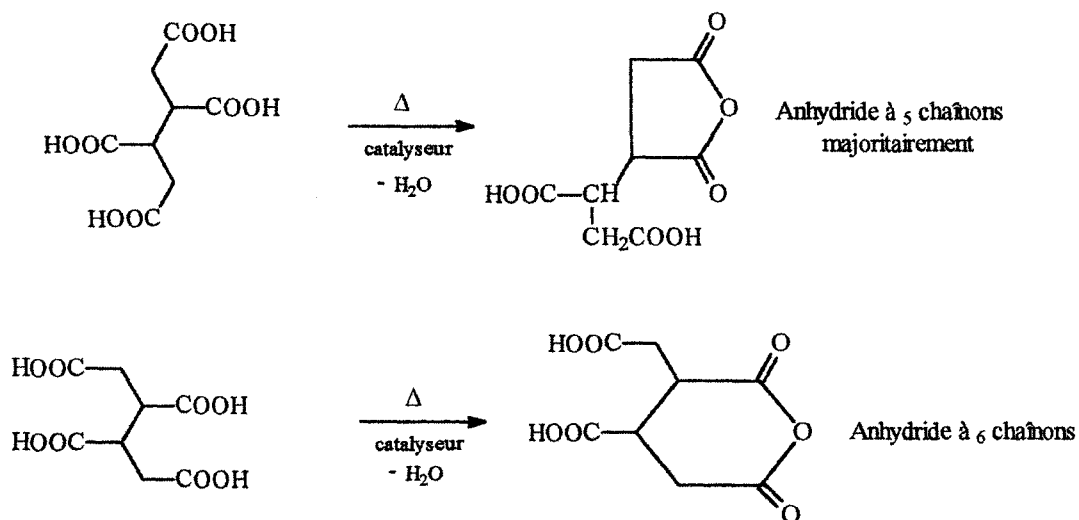


Figure 5 : Déshydratation en anhydride du BTCA.

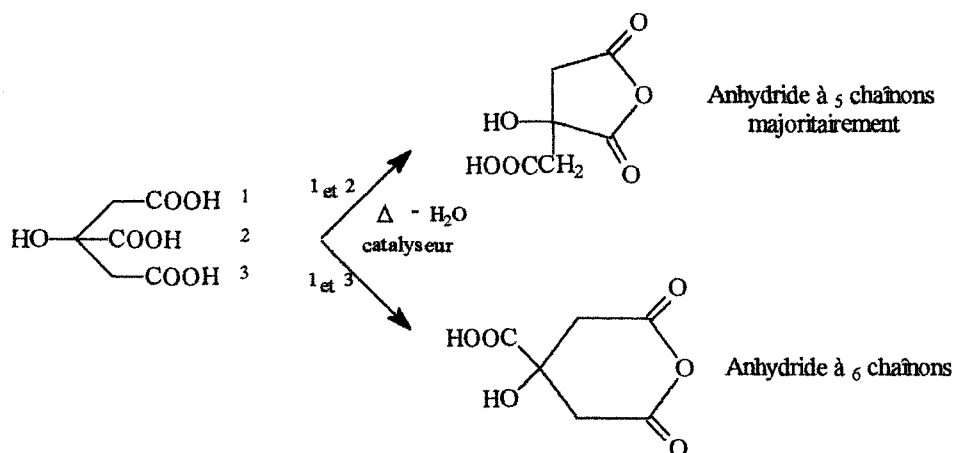


Figure 6 : Déshydratation en anhydride du CTR.

Cependant comme le montre les figures 5 et 6, la réalisation de cycle à six fait intervenir des conformations particulières de l'acide et également des fonctions carboxyliques non vicinales. Ce dernier phénomène est selon la littérature minoritaire.



Quant au PAA, le rendement moins élevé obtenu, trouve premièrement son interprétation dans le fait qu'il se cyclise en un anhydride à six chaînons. Deuxièmement comme l'a pu le prouver Yang<sup>8</sup> durant ses travaux sur la réticulation de la cellulose, le manque de mobilité des anhydrides formés par le PAA est la cause principale de son manque d'efficacité. Les conséquences de la mobilité réduite du PAA sont d'une part la chaîne de polymère en elle-même et d'autre part la formation d'anhydride apportant des contraintes supplémentaires à la chaîne de polymère, qui se referme d'autant plus sur elle-même et génère alors un encombrement stérique tel que l'attaque des anhydrides par les fonctions hydroxyles de la CD est inhibée.

### III CONCLUSION

La méthode de synthèse de cette nouvelle famille de polymères de CD présente de nombreux atouts. Elle fait intervenir des réactifs bon marché, couramment utilisés, dépourvus de toxicité et biodégradables. En effet les CD et les acides polyfonctionnels sont fabriqués industriellement à faible coût. Egalement la simplicité de la mise en œuvre autorise une adaptation du procédé à grande échelle sans nécessiter des moyens techniques trop sophistiqués demandeurs d'un surcoût économique.

Il est possible de synthétiser assez facilement et sélectivement des polymères solubles ou insolubles, par ajustement des paramètres réactionnels.

A part la RAMEB  $\beta$  CD, les CD natives et le dérivé HP  $\beta$  CD polymérisent. Selon la fonctionnalité de l'agent réticulant employé, nous pouvons favoriser l'obtention préférentielle de polymères solubles ou insolubles. En effet, alors que le CTR peut aussi bien donner les deux types de macromolécules, le BTCA même dans des conditions très douces, ne produit que de la fraction insoluble.

En résumé, la synthèse préférentielle de polymères solubles s'effectue pour une température de 140°C contre 170°C pour les polymères insolubles. Dans les deux cas, les conditions optimales sont 30 minutes de réaction sous vide pour un mélange 10/3/10. Par

contre, plus les paramètres seront drastiques, plus la polycondensation aura tendance à générer des polymères insolubles.

L'innovation apportée par ce procédé de polymérisation a abouti au dépôt d'un brevet par le laboratoire de Chimie Macromoléculaire<sup>9</sup>.

## Partie B Caractérisation des polymères.

### I CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE

(La description du matériel est mentionnée en annexe 3)

#### I.1 Etude infrarouge

##### I.1.1 Polymères à base d'acides polyfonctionnels

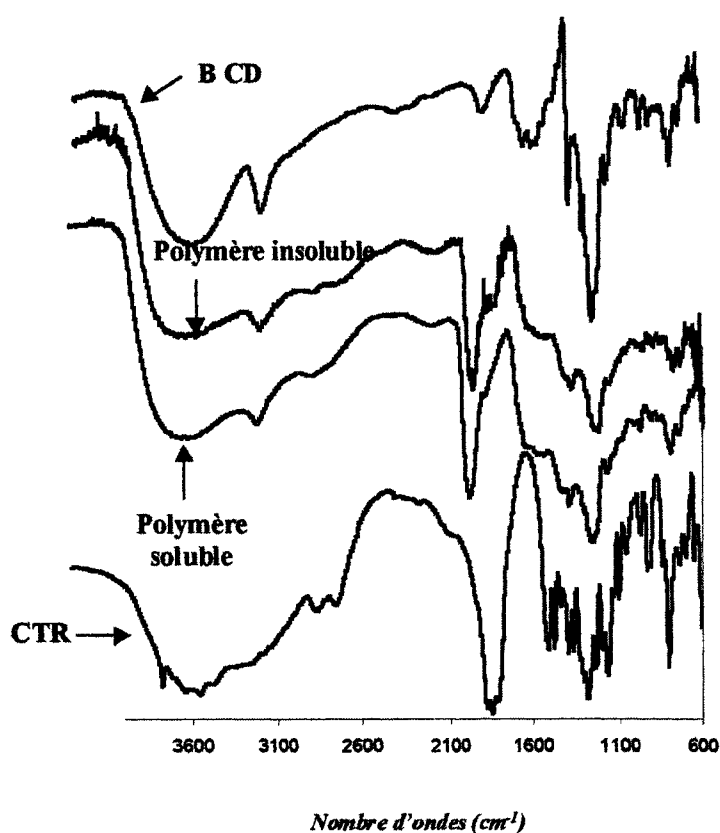


Figure 1 : Spectre IR de la BCD, du CTR, de PolyCTR-BCD insoluble (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/BCD 10/3/10 170°C 30 min vide) et de PolyCTR-BCD soluble (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/BCD 10/3/10 140°C 30 min vide).

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3500	3400	2975	2671	2600	1850	1790	1743	1000
CTR	$\nu_{\text{OH}}$ de COOH monomère			$\nu_{\text{CH}}$	$\nu_{\text{OH}}$ de COOH dimère			$\nu_{\text{CO}}$ acide	
$\beta$ CD		$\nu_{\text{OH}}$	$\nu_{\text{CH}_2}$				$\text{H}_2\text{O}$ cristallisation		$\nu_{\text{CO}}$ alcool et liaison éther dans cycle pyranose
PolyCTR- $\beta$ CD soluble et insoluble	Élargissement de la bande /BCD		présent	Léger épaulement	non	$\nu_{\text{CO}}$ ester	non	épaulement	présent

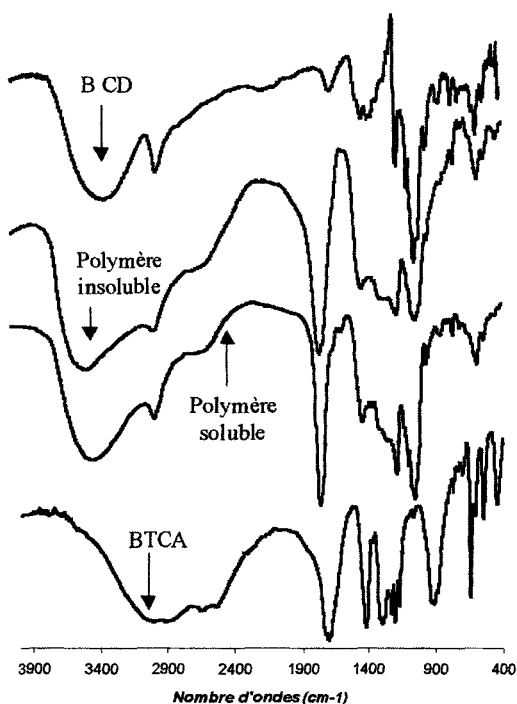


Figure 2 : Spectre IR de la BCD, du BTCA, de PolyBTCA-BCD insoluble (BTCA/NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>/BCD 10/3/10 170°C 30 min vide) et de PolyBTCA-BCD soluble (BTCA/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/BCD 10/3/10 140°C 20 min vide).

L'analyse des spectres IR des réactifs et produits, révèle la réalisation de la polycondensation entre les acides polyfonctionnels et les CD. La preuve la plus évidente de l'estérification est l'apparition de la bande relative à l'ester (1850  $\text{cm}^{-1}$ ), qui se produit au profit de la disparition de celle relative aux fonctions carboxyliques libres (1743  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les tracés relatifs aux polymères solubles ou insolubles sont la somme des spectres de la CD native et du polyacide. En effet les bandes caractéristiques de ces deux derniers se retrouvent dans celui des matériaux polymères. De plus, les spectres des polymères

solubles et insolubles sont tout à fait identiques, ces derniers ne sont pas distinguables par cette technique, car ils sont chimiquement trop ressemblants.

A savoir le motif  $\text{CH}_2$  apporté par les hydroxyles primaires de la CD et la liaison éther comprise dans le cycle pyranose de la CD, font leur apparition sur le spectre. Quant à la présence de l'acide polyfonctionnel, elle est identifiée d'une part par la bande correspondant au motif CH du CTR à  $2671 \text{ cm}^{-1}$  et d'autre part par la bande des fonctions carboxyliques, encore sous forme libre.

Néanmoins pour cette dernière, nous pouvons constater que son intensité dans les spectres des polymères est très faible dans le cas du CTR, et indétectable dans le cas du BTCA. Ceci est synonyme du fait que la polycondensation est déjà bien étendue que ce soit pour la fraction soluble et insoluble, puisqu'elle a consommé la majorité des fonctions acides pour les transformer en ester et très peu sont encore sous leur forme libre. Egalement nous pouvons retrouver le fait cité précédemment que le BTCA est beaucoup plus réactif, car aucun épaulement du tracé au niveau de la bande IR de l'acide, n'est observable.

### 1.1.2 Polymères à base de diacides

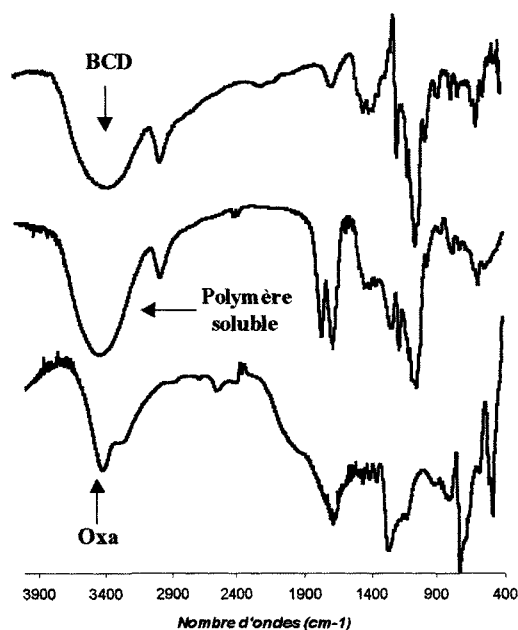


Figure 3 : Spectre IR de la BCD, de Oxa, de PolyOxa-BCD soluble (Oxa/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ /BCD 10/3/10  $160^\circ\text{C}$  30 min vide).

Seuls les spectres des polymères dérivés de l'acide oxalique sont mentionnés ici, cependant leur analyse est applicable pour les polymères issus de l'acide malonique et glutarique.

Comme dans le cas des acides polycarboxyliques, la comparaison des différents spectres met en évidence l'incorporation de CD par réalisation de liaison ester avec le diacide. Nous pouvons repérer le motif acide dans le tracé du polymère par la bande située à  $1192\text{ cm}^{-1}$  et la bande liée aux fonctions carboxyliques à  $1608\text{ cm}^{-1}$ . Quant à la CD introduite, elle est responsable de l'élargissement de la bande à  $3400\text{ cm}^{-1}$  par l'apport de fonctions hydroxyles, de l'apparition des bandes à  $2900$  et  $983\text{ cm}^{-1}$ , correspondantes respectivement au motif  $\text{CH}_2$  des fonctions hydroxyles primaires et à la liaison éther du cycle pyranose. Enfin la formation du lien CD/diacide est révélée par le dédoublement de la bande acide qui apparaît sous forme de doublet avec à  $1608\text{ cm}^{-1}$  les fonctions carboxyliques non réagies et à  $1733\text{ cm}^{-1}$  les fonctions carboxyliques transformées en ester.

Contrairement aux polyacides ( $n \geq 3$ ) où la bande acide n'apparaissait que faiblement, synonyme ainsi d'une polycondensation plus ou moins complète, la moindre réactivité des diacides, déjà montrée antérieurement par les faibles rendements, est également déductible de l'analyse IR. En effet, la bande des fonctions carboxyliques libres est plus marquée sur le spectre. Nous voyons nettement la bande acide ce qui conduit à une conversion en fonction ester faible pour les diacides.

## 1.2 Spectroscopie de masse

### 1.2.1 Nomenclature

Nous définissons pour la suite de l'étude par électrospray et par Maldi-Tof les symboles et les formules chimiques ci dessous, pour un polymère du type PolyCTR-CD et un PolyBTCA-CD.

Symbole	m/z calculé	Signification	PolyCTR-CD
	1157	CD	
	1331	CD + 1 CTR estérifié	
	1505	CD + 2 CTR estérifiés	
	1313	Dimère de CD + 1 CTR diestérifié	
	1487	Dimère de CD + 1 CTR diestérifié + 1 CTR monoestérifié	

Tableau 1 : Symboles utilisés pour le CTR. (les valeurs de m/z sont données pour la molécule couplée avec  $Na^+$ )

Symbole	m/z calculé	Signification	PolyBTCA-CD
	1157	CD	
	1373	CD + 1 BTCA estérifié	
	1589	CD + 2 BTCA estérifiés	
	2490	Dimère de CD + 1 BTCA diestérifié	
	2706	Dimère de CD + 1 BTCA diestérifié + 1 BTCA monoestérifié	

Tableau 2 : Symboles utilisés pour le BTCA. (les valeurs de m/z sont données pour la molécule couplée avec  $Na^+$ ).

### 1.2.2 Electrospray

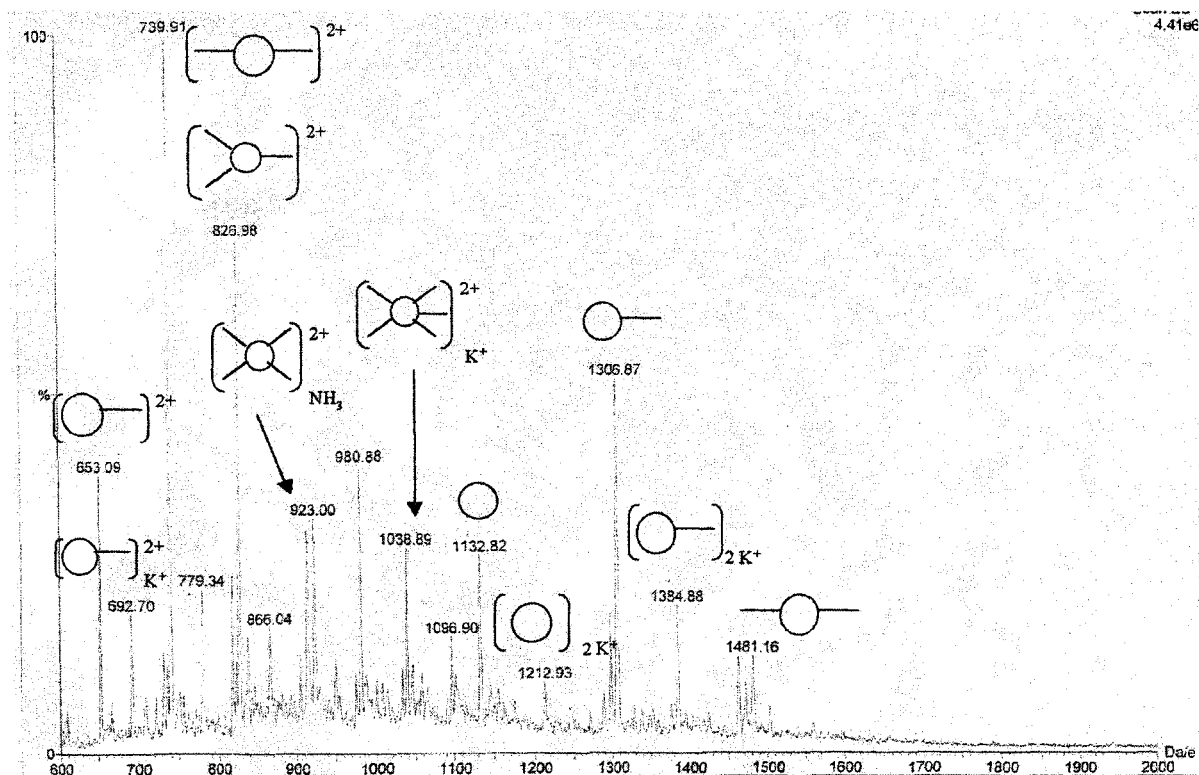


Figure 4 : Spectre électrospray du soluble PolyCTR-BCD (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/BCD 10/3/10 140°C 10 min vide).

Le mode d'ionisation par électrospray se caractérise par la multiplicité des états de charges. En effet les ions produits sont porteurs d'un ou plusieurs charges en fonction du nombre de sites ionisables de la molécule analysée. De plus les ions peuvent correspondre à des adduits sodiques, potassiques ou ammoniums. La combinaison des deux effets est également envisageable.

Dans notre cas, une molécule de CTR comporte trois fonctions carboxyliques dont une a réagi avec la CD. Par conséquent nous pouvons obtenir des espèces dichargées ou couplées avec un ou deux ions potassiums.

L'attribution des pics pour ses entités dichargées consiste à calculer la masse du motif étudié, par exemple une CD greffée par un CTR de masse égale à 1309 et de la diviser par la charge, ici deux. Nous obtenons alors le pic correspondant sortir à peu près à m/e égal à 653.

Sur la partie gauche du spectre nous avons le domaine des ions dichargés et sur la droite celle des entités neutres ou couplées aux ions potassium.



Cette étude par électrospray permet également de voir les premiers stades de la réaction de polycondensation. En effet nous pouvons observer la fonctionnalisation de la CD jusqu'à cinq motifs CTR. Nous pouvons également remarquer que la substitution progressive de la CD par des motifs CTR est plus visible avec les molécules dichargées que neutres ou couplées aux ions potassium. Par conséquent nos polymères ont plus tendance à être sous forme ionisée que sous leur forme acide.

### 1.2.3 Maldi-Tof

#### 1.2.3.1 Polymères à base d'acides polyfonctionnels de fonctionnalité $f \geq 3$

♦ Polymères synthétisés à partir du CTR (soluble CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ /BCD 10/3/10 140°C vide)

Nous avons suivi par spectrométrie de masse MALDI TOF, l'évolution des spectres en fonction de la durée de réaction des polymères solubles, afin d'étudier les différents stades de la polycondensation.

Au bout de cinq minutes la substitution de la cyclodextrine par des motifs CTR débute, seulement un à deux groupes acides réagissent principalement. Les CD modifiées par 2 et 4 motifs citrates sont peu nombreuses.

Voici ci dessous le détail des spectres relatifs à des synthèses de 10 et 15 minutes, où nous pouvons observer une évolution significative des produits obtenus.

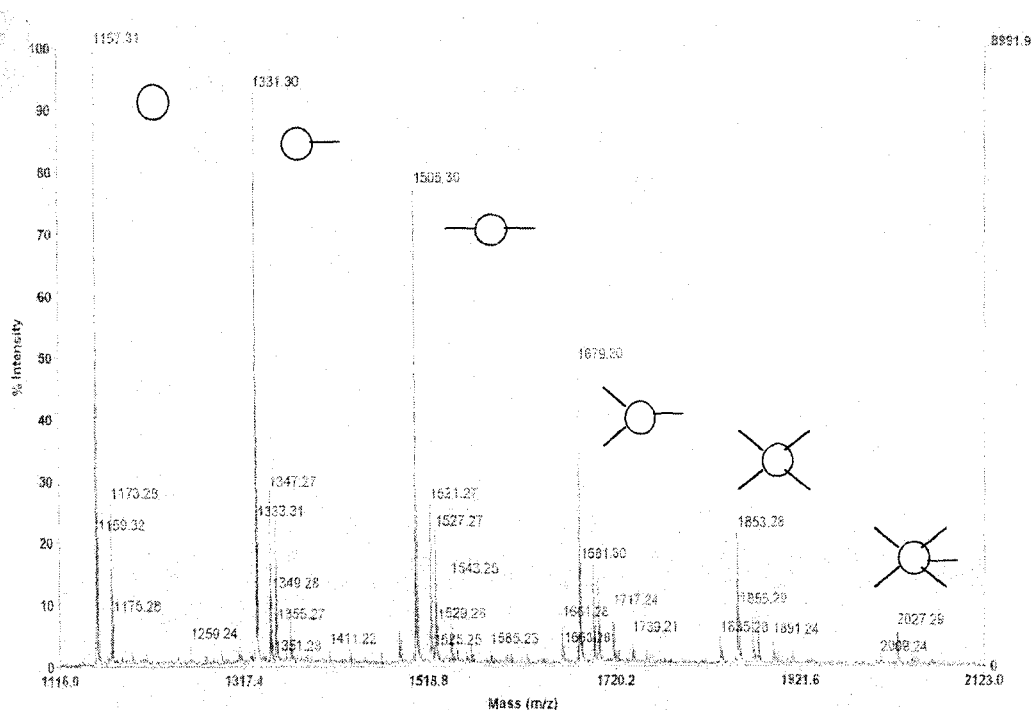


Figure 5 : Spectre Multi-ToF en mode réflecteur du polymère soluble PolyCTR-BCD ( $t=10$  min) (1mg/mL dépôt de  $1\mu\text{l}$  dans  $1\mu\text{l}$  DHB).

m/z mesuré	m/z calculé	Intensité	Molécule
1157	1157	100	
1331	1331	95	
1505	1505	80	
1679	1679	35	
1853	1853	25	
2027	2027	10	

Tableau 3 : Pics obtenus pour le PolyCTR-BCD ( $t=10$  minutes).

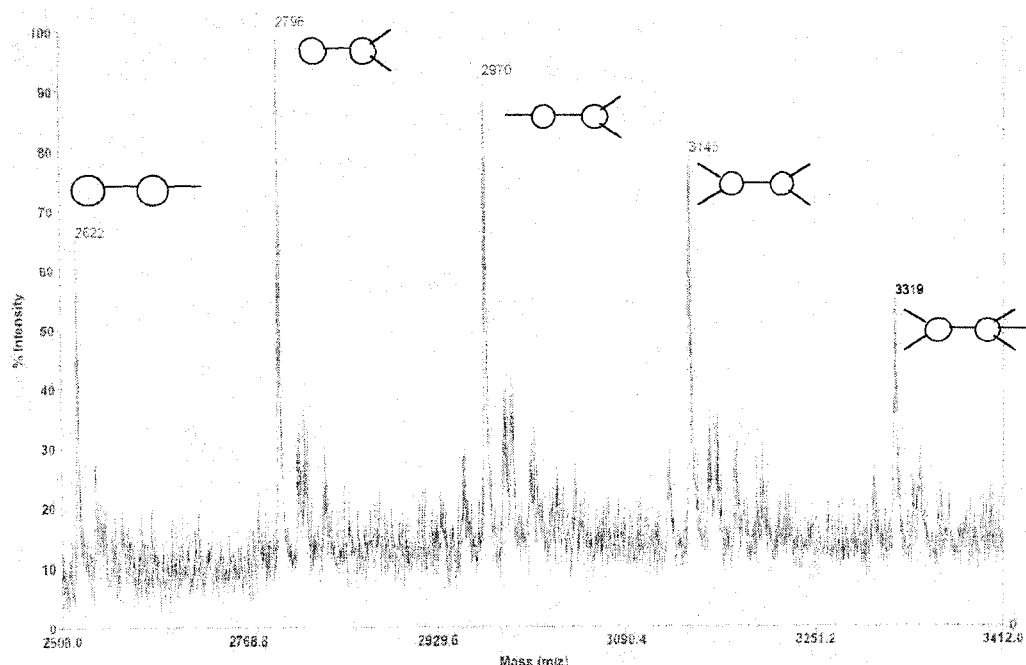


Figure 6 : Spectre Maldi-Tof en mode réflecteur (massif du dimère) du polymère soluble PolyCTR-BCD ( $t=10$  min) /  $1\text{mg/mL}$  dépôt de  $1\mu\text{l}$  dans  $1\mu\text{l}$  DHB).

m/z mesuré	m/z calculé	Intensité	Molécule
2448	2448	20	
2622	2622	65	
2796	2796	100	
2970	2970	90	
3144	3144	80	
3318	3318	60	

Tableau 4 : Pics obtenus dans le 2<sup>ème</sup> massif pour PolyCTR-BCD ( $t=10$  minutes).

Cinq minutes de réaction supplémentaire voient d'une part l'estérification de la CD se poursuivre, ici nous pouvons compter jusqu'à cinq unités CTR par molécule de CD et d'autre part un deuxième massif fait son apparition, correspondant à la formation de dimère entre deux CD brutes ou modifiées.

Plus le temps de réaction augmente, plus l'intensité du massif relatif au dimère est importante. L'intensité passe de 5 à 20 pour 10 et 15 minutes de traitement. Nous

retrouvons pour 15 minutes les mêmes pics qu'à 10 minutes mais avec un décalage de l'intensité vers les pics relatifs à des motifs de CD plus substitués.

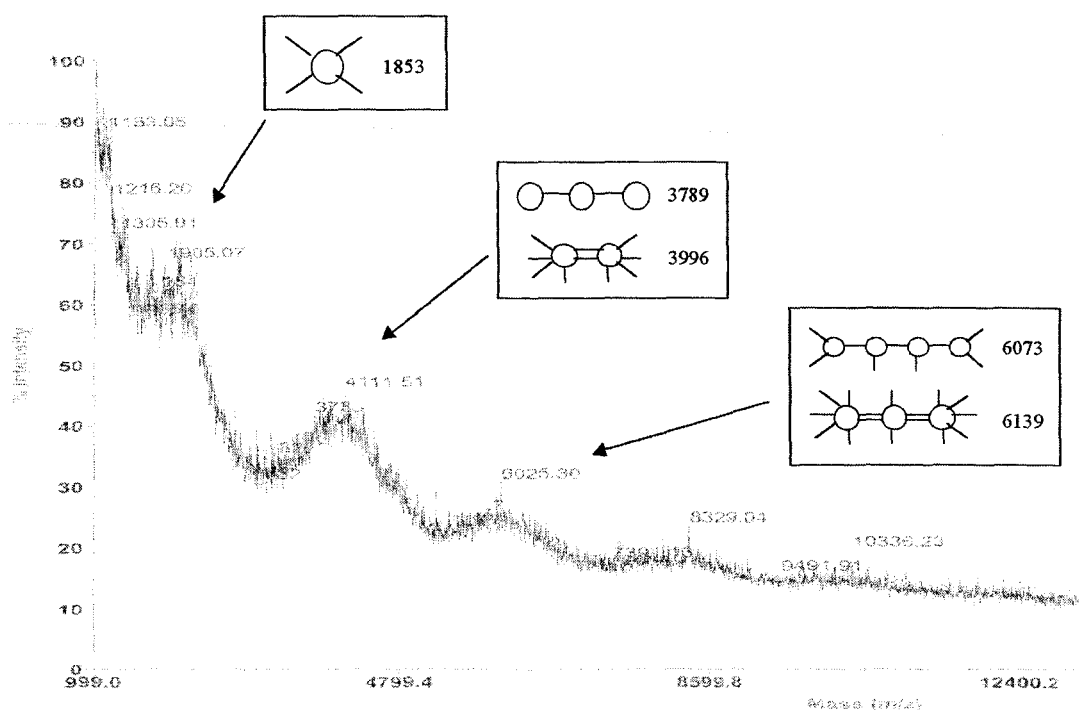


Figure 7 : Spectre Maldi-Tof en mode linéaire du polymère soluble PolyCTR-BCD à 25 min (1mg/mL dépôt de 1µl dans 1µl DHB).

Le spectre en mode linéaire de la figure 7 du polymère synthétisé dans les conditions favorables à un bon rendement, révèle que la polycondensation est de plus en plus avancée. Ainsi nous observons 3 massifs, l'un centré autour de  $m/z=1905$ , imputable à la substitution progressive d'une molécule de CD, le deuxième autour de  $m/z=4111$  et enfin le troisième situé à  $m/z=6025$ . Pour ces deux derniers, deux formes d'oligomères sont envisageables, les CD faiblement porteuses d'unités CTR, réagissent entre elles pour aboutir à une structure linéaire. Ou bien les nombreux bras CTR greffés sur une CD, estérifient par la fonction acide restante, une deuxième fois une CD voisine assurant une structure réticulée. Toutefois nous devinons encore un massif à  $m/z=8329$ , correspondant à des oligomères pouvant comporter environ 6 unités CD.

Quant au spectre en mode réflecteur, il fournit les mêmes indications que celui réalisé pour le soluble à 10 minutes vu précédemment. Néanmoins si nous nous penchons

sur la gamme de  $m/z$  comprise entre 300 et 1000, une périodicité de 174 est visible entre les quatre groupes de pics. Par sa fonction hydroxyle, le CTR est capable de s'homopolymériser comme nous avons pu le vérifier en réalisant une synthèse sans CD.

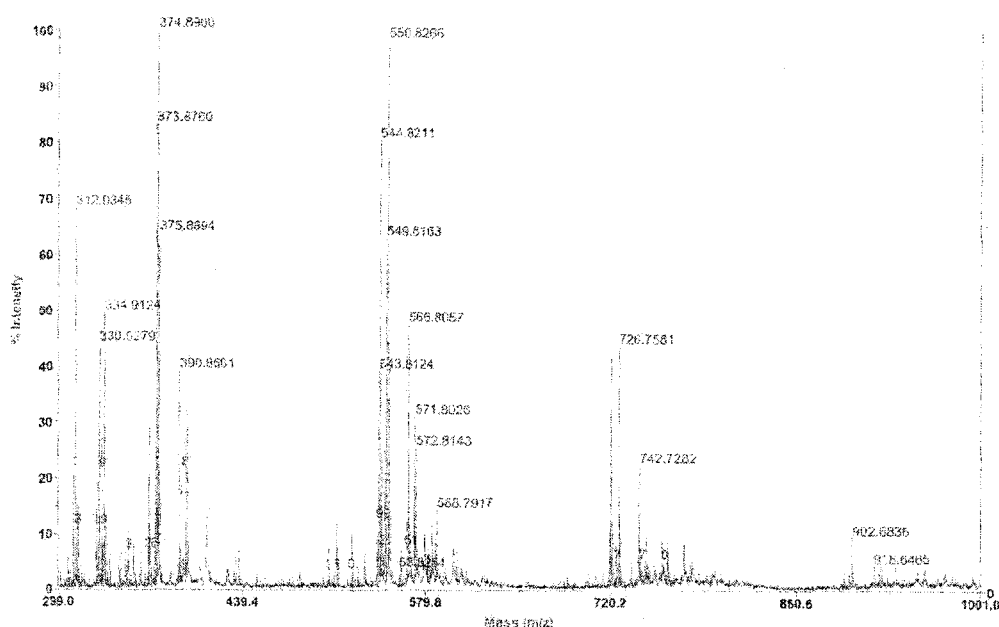


Figure 8 : Spectre Maldi-ToF en mode réflecteur du polymère soluble PolyCTR-BCD ( $t = 25$  min) (1mg/mL dépôt de  $1\mu$ l dans  $1\mu$ l DHB NaCl 5mM).

Cet homopolymère a pour motif de base une molécule de CTR sur laquelle viennent se fixer d'autres unités, procurant un oligomère de nature décrite par le schéma ci-dessous (a). Ou bien une molécule d'acide aconitique (résultat de la déshydratation thermique du CTR) greffée par des groupements CTR non déshydratés (b).

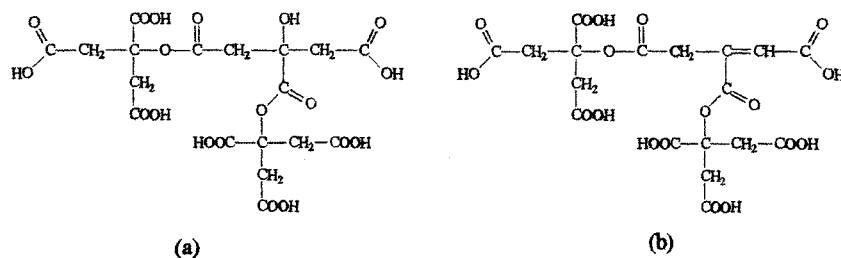


Figure 9 : Exemples de structures possibles pour des trimères de CTR

Ces deux familles se retrouvent sur le spectre de la figure 8.

	m/z calculé	m/z mesuré	Nbre de CTR
1 <sup>ère</sup> famille (a)	390	390	2
	563	566	3
	737	742	4
	911	918	5
2 <sup>ème</sup> famille (b)	371	374	2
	545	550	3
	719	726	4
	893	902	5

Tableau 5: m/z calculés pour les deux familles d'homopolymères de CTR

Toutefois de cette étude il est à noter premièrement qu'aucune masse supérieure à 8000 g/mol n'a pu être observée, chose étonnante pour des polymères synthétisés à 25 minutes et de plus dialysés sur membranes de 12-14000 daltons. L'explication pourrait venir du fait que nos polymères possédant des fonctions carboxyliques libres, interagissent de trop avec les ions  $\text{Na}^+$  et sont alors trop longs à désorber et/ou alors que l'échantillon analysé est trop polydisperse et occulte ainsi les fortes masses du spectre. Nous avons essayé d'y remédier en réalisant des dialyses fractionnées. Les résultats de cette étude sont mentionnés dans la suite du manuscrit.

Le deuxième point marquant qui ressort de ces études MALDI TOF, est le fait que les oligomères de faible masse et les entités CD polysubstituées sont encore présents dans la fraction soluble analysée. En effet rappelons que pour toutes les synthèses, la purification des polymères solubles se fait à l'aide d'une membrane de seuil de coupure de 12 à 14000 daltons, par conséquent les spectres MALDI ne devraient plus présenter de pics relatifs à ces molécules.

Nous sommes donc confrontés à un problème qui survient au niveau de la dialyse, soit directement relié aux membranes, soit à la mauvaise diffusion des réactifs qui n'ont pas réagi.

Pour le premier cas, nous nous sommes demandés si le seuil de coupure fourni par le constructeur, était bien respecté et permettait vraiment la séparation des masses indiquées. Nous avons donc réalisé dans les mêmes conditions, la dialyse de la CD et de l'acide citrique seul. La lyophilisation de la solution interne de la membrane n'a fourni

aucun résidu. Par conséquent des produits de faibles poids moléculaires traverse bien la membrane.

La deuxième hypothèse qui s'offre à nous, est imputable à la nature polyélectrolyte de nos polymères. En effet dans les premiers stades de la polycondensation, les molécules produites sont porteuses d'un nombre de charge élevé, puisque la réaction étant incomplète, l'agent réticulant n'a pas réagi par ses deux fonctions carboxyliques pour former la réticulation, il reste donc beaucoup de fonctions acides ionisées. Par leur charge négative, ces groupements doivent générer une répulsion électrostatique avec ceux de la membrane de dialyse, réduisant ainsi la diffusion au travers de cette dernière.

Néanmoins ce phénomène intervient mais de façon minoritaire. Puisque la plus grande partie des réactifs qui n'ont pas réagi est éliminée (la CD et le CTR traversent la membrane) et les entités CD polysubstituées et/ou les oligomères comportant au maximum quatre unités CD, ne restent qu'en très faible proportion dans la fraction soluble. Autrement si la totalité était conservée, nous atteindrions des valeurs de rendement en polymères solubles importantes. Ce qui n'est pas le cas puisque la maximum obtenu est de 20%.

◆ Polymères synthétisés à partir de l'acide polyacrylique (soluble PAA/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/BCD 10/3/10 140°C vide)

Que ce soit en mode linéaire ou réflecteur, pour le PAA brut (M=2000 g/L) ou modifié par la CD, aucun pic supérieur à m/z=1200 n'apparaît. La seule différence entre le PAA et son homologue greffé est le pic à m/z=1157 relatif à la présence de CD.

Le résultat obtenu pour le PAA brut, confirme que la spectrométrie de masse MALDI ne permet pas d'identifier globalement la structure de grosses molécules porteuses de fonctions carboxyliques. Seules les petites masses sont visibles.

◆ Polymères synthétisés à partir de l'acide butanetétracarboxylique (soluble BTCA/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/BCD 10/3/10 140°C vide)

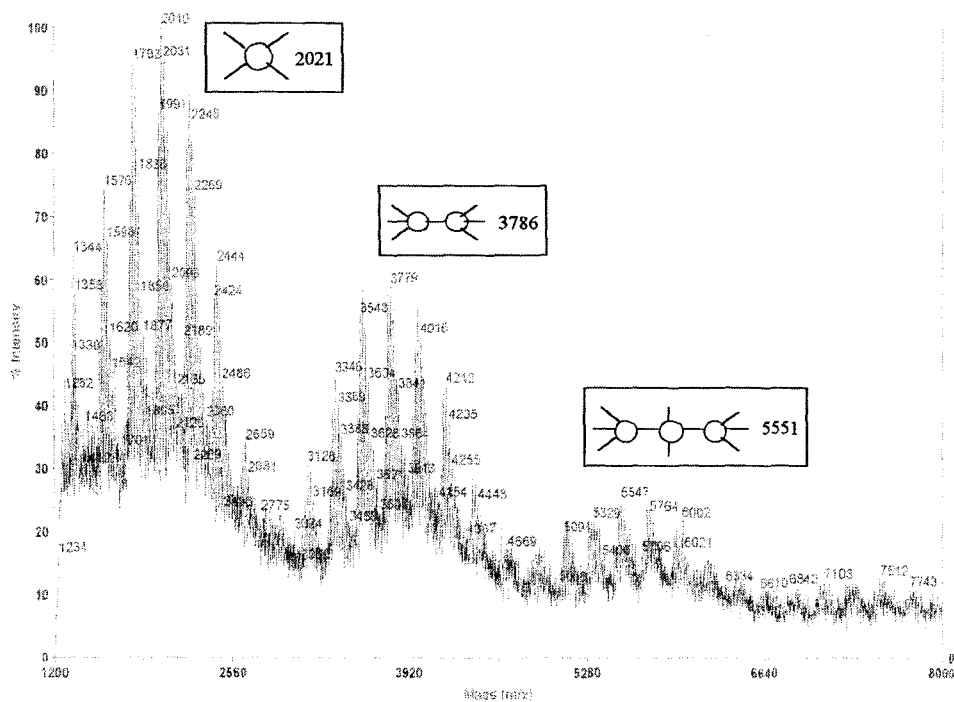


Figure 10 : Spectre Maldi-Tof en mode linéaire du polymère soluble PolyBTCA-BCD (BTCA/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/BCD 10/3/10 140°C 20 min vide) (2 mg/mL dépôt de 5µl dans 1µl DHB NaCl 5mM).

Comme le prouve le spectre en mode linéaire de la figure 10, la réaction de polycondensation entre le BTCA et les CD, produit des CD polysubstituées par des motifs acides (1<sup>er</sup> massif), des dimères et trimères (2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> massif).

Chaque massif se présente sous une forme de sous massif dont l'écart entre chaque groupe est quasi constant et est d'environ 216, signifiant que nous sommes en présence de l'addition progressive sur l'entité de base : un motif BTCA. Le premier massif part de la CD à laquelle sept motifs BTCA peuvent lui être adjoints. Pour le deuxième et le troisième, les molécules de départ sont respectivement le dimère et le trimère, sur lesquels viennent se greffer de nombreux bras BTCA.



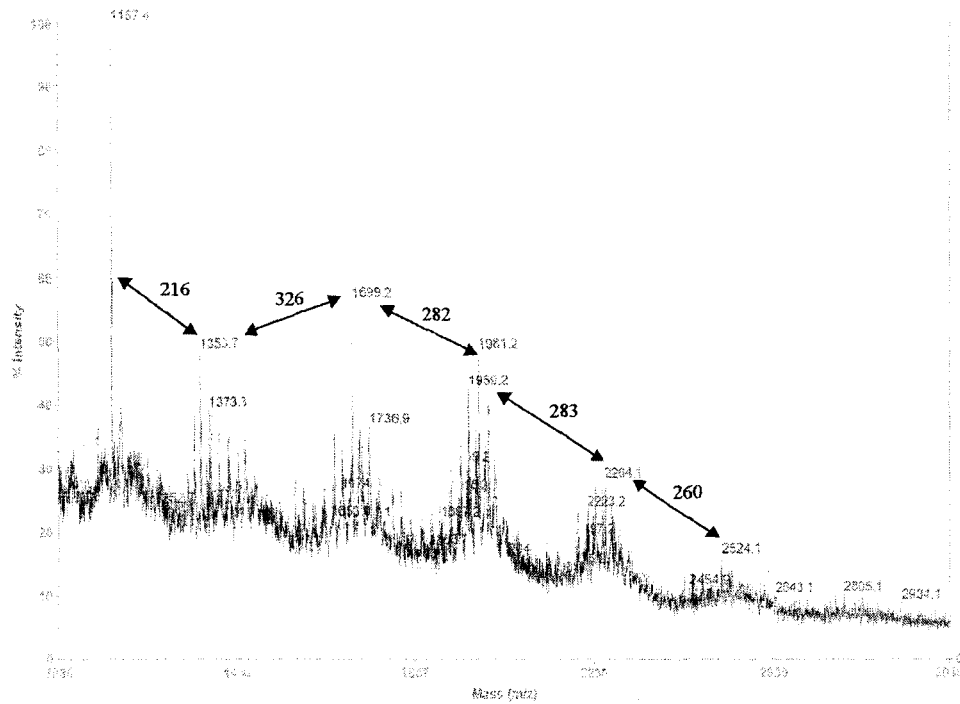


Figure 11 : Spectre Maldi-ToF en mode réflecteur du polymère soluble PolyBTCA-BCD (BTCA/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/BCD 10/3/10 140°C 20 min vide) (2 mg/mL dépôt de 5µl dans 1µl DHB NaCl 5mM).

En mode réflecteur (figure 11), nous observons la fonctionnalisation progressive d'une molécule de CD par 1,2,3,4 et 5 unités BTCA. Mais contrairement au cas des PolyCTRCD, d'une part les pics ne se présentent pas sous forme de singulets mais sous forme d'une multitude de pics. D'autre part, l'écart entre les différents massifs n'est pas constant et ne correspond pas à la masse d'un motif BTCA ( $m/z=216$ ).

m/z	Correspondance
1157	CD + 1 Na <sup>+</sup>
1373	CD + 1 BTCA + 1 Na <sup>+</sup>
1699	CD + 2 BTCA + 5 Na <sup>+</sup>
1981	CD + 3 BTCA + 8 Na <sup>+</sup>
2264	CD + 4 BTCA + 11 Na <sup>+</sup>
2524	CD + 5 BTCA + 13 Na <sup>+</sup>

Tableau 6 : Exemples de combinaisons BTCA et les ions sodium.

En fait à degré de substitution équivalent, une CD modifiée par le BTCA aura une charge supérieure à une autre substituée par le CTR. Par conséquent les molécules

monochargées sont minoritaires, leurs pics relatifs sont alors masqués au profit d'entités polychargées. Le spectre sera alors plus complexe à cause d'une plus grande diversité du nombre de charges et de contre ions couplés.

D'après le tableau 6, nous pouvons remarquer que l'introduction d'un motif BTCA entraîne l'ajout de trois ions sodium, qui viennent se combiner aux trois nouvelles fonctions carboxyliques ainsi présentes.

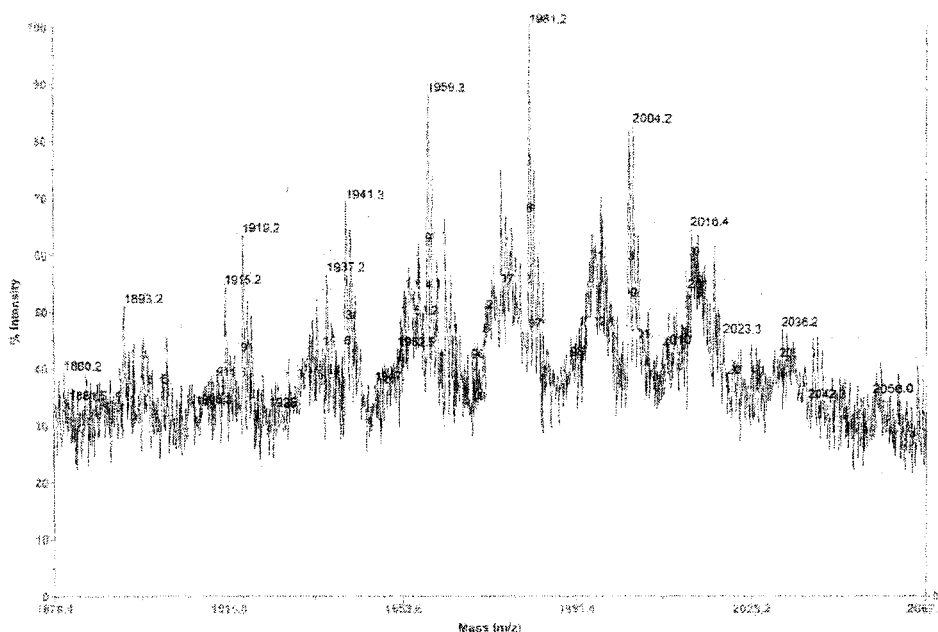


Figure 12 : Agrandissement du massif à  $m/z=1981$  su spectre de la figure 11.

Si nous nous focalisons sur le massif à  $m/z=1981$ , une famille de pics distincts de  $m/z=22$  apparaît : 1893, 1915, 1937, 1959, 1981, 2004. Le système constitué d'une cyclodextrine substituée par trois motifs BTCA monochargé sortirait pour  $m/z=1805$ . Cependant il comporte neuf fonctions acides aptes à se coupler avec l'ion sodium d'où neuf nouveaux pics respectivement à 1827, 1849, 1871, 1893, 1915, 1937, 1959, 1981, 2003, ce qui corrobore notre hypothèse.

### 1.2.3.2 Polymères de masses fractionnées

Comme nous avons pu le mentionner à la suite de l'analyse des spectres d'un polymère soluble synthétisé à 25 minutes, aucune masse supérieure à 8000 g/mol n'est

délectable par la technique MALDI TOF. Nous avons alors émis pour expliquer ce phénomène, l'hypothèse d'une trop longue désorption de nos polymères ou une trop grande polydispersité des polymères. Nous avons par conséquent analysé les différentes familles de polymères obtenues par la méthode de dialyse fractionnée, décrite précédemment et réalisée sur un polymère soluble (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/βCD 10/3/10 140°C 30 min vide). Les spectres ont été effectués pour toutes les fractions intérieures et extérieures, à savoir :

- ◆ < 3500 daltons
- ◆ > 3500 daltons
- ◆ 3500 < X < 12-14000 daltons
- ◆ > 12-14000 daltons
- ◆ 12-14000 < X < 50000 daltons
- ◆ > 50000 daltons.

Le dépouillement des divers spectres n'a révélé aucune amélioration au niveau de l'identification de polymères de haut degré de polymérisation. En effet, il est possible d'observer comme précédemment, la fonctionnalisation progressive d'une CD par des motifs CTR et la présence de dimères ou trimères.

Néanmoins avec la fraction inférieure et supérieure à 3500 daltons, deux faits nouveaux apparaissent. Le premier concerne le phénomène de molécules polychargées, c'est à dire qu'il n'y a plus uniquement le pic relatif à l'entité couplée avec un seul ion sodium qui est détectable. Ce phénomène décrit précédemment lors de l'analyse des spectres des polymères à base de BTCA, entre en jeu cependant dans une moindre mesure que dans le cas du polyCTR-CD, puisque nous ne le retrouvons pas systématiquement sur tous les spectres de polymères à base de CTR.

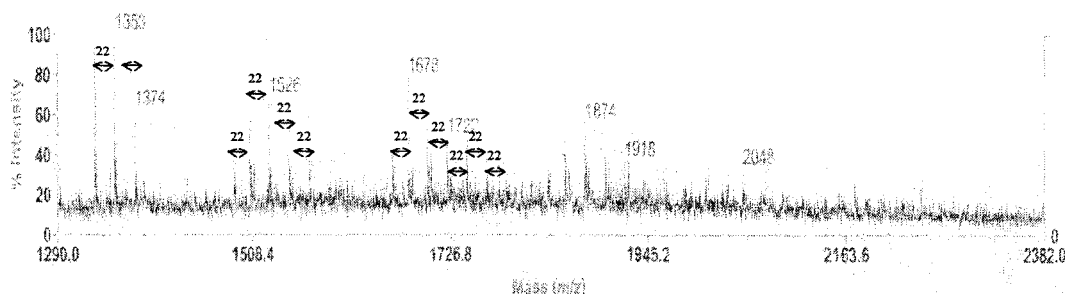


Figure 13 : Spectre Maldi-Tof en mode réflecteur de la fraction < 3500 (1 mg/mL dépôt de 1µl dans 1µl DHB ).

Par la figure 13, nous observons que plus il y a de motifs citrates greffés sur la CD, plus la multiplicité des pics augmente. Ainsi le massif correspondant à une molécule de CD greffée par un motif citrate, se présente sous la forme de trois pics. Le premier à  $m/z=1331$  est attribué au système monochargé, tandis que les deux autres à  $m/z=1353$  et  $1374$ , sont relatifs respectivement à l'ajout d'un ion sodium sur la fonction acide libre et à la combinaison de deux fonctions carboxyliques et de deux ions sodium.

Par conséquent, la substitution par deux motifs citrates introduisant quatre fonctions acides libres, entraînerait un groupe de cinq pics, ce qui est démontré par le spectre de la figure 13.

Le deuxième point apparu lors de l'analyse de la fraction supérieure à 3500 daltons, est la présence d'une molécule de CD avec un motif diestérifié intramoléculairement ( $m/z=1313$ ). En fait en présence de CD, l'acide citrique intervient de quatre manières possibles :

- ◆ L'acide citrique se fixe sur la CD par une seule de ses fonctions acides.
- ◆ L'acide citrique déjà greffé sur une entité CD, va réagir par une de ses deux fonctions carboxyliques restantes pour estérifier une nouvelle molécule de CD, aboutissant ainsi à la réticulation.
- ◆ C'est le même cas que le point ci dessus, sauf que l'estérification ne se produit pas avec une autre molécule de CD mais l'acide citrique réagit une deuxième fois sur la même CD, pour former un pontage intramoléculaire.
- ◆ L'acide citrique déshydraté en acide aconitique sert d'agent réticulant.

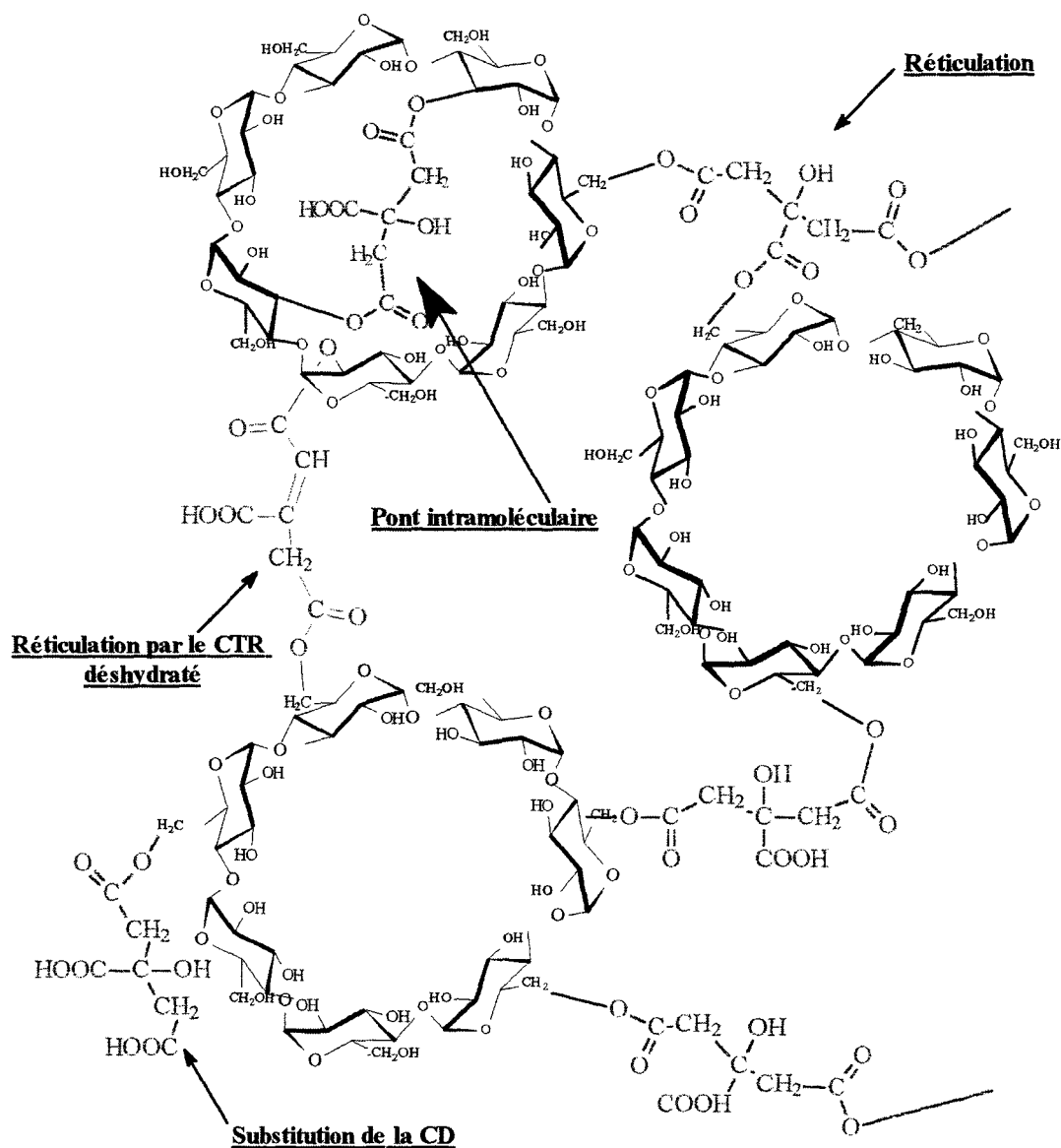


Figure 14 : Représentation schématique du PolyCTR-BCD et des différentes voies de réaction entre le CTR et les CD.

A la vue de la faible détection du pic de la liaison intramoléculaire sur les différents spectres, signifie que la réalisation d'une telle liaison doit être minoritaire. Ceci est d'autant préférable puisqu'un pontage intramoléculaire situé aux entrées de la cavité de la CD, entraînerait une gêne pour la complexation entre les polymères et les molécules invitées.

En conclusion, le fractionnement n'apporte pas d'amélioration pour l'observation des fortes masses, il semblerait que nos polymères par leur nature polyélectrolyte, sont de mauvais candidats pour cette technique de spectrométrie de masse.

### 1.2.3.3 Polymères à base de diacides

Symbole	PolyOXA-CD	PolyGLU-CD	PolyMAL-CD

Tableau 7 : Exemples de structures pour les trois diacides.

Comme pour les acides polyfonctionnels, le mode linéaire laisse entrevoir la formation d'oligomères de différentes tailles tandis que le mode réflecteur, la fonctionnalisation croissante d'une molécule de cyclodextrine par les diacides (cas de l'acide oxalique) et/ou de dimères (cas de l'acide glutarique et malonique).

#### ◆ Polymères synthétisés à partir d'acide oxalique

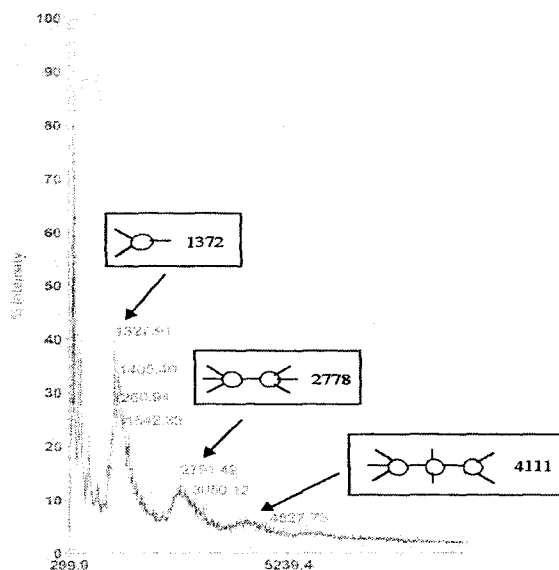


Figure 15 : Spectre Maldi-Tof en mode linéaire du PolyOXA-BCD soluble (Oxa/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/BCD 10/3/10 160°C 30 min vide) (1 mg/mL dépôt de 1µl dans 1µl DHB).

m/z mesuré	m/z calculé	Intensité	Molécule
1157	1157	100	
1228	1229	25	
1301	1301	30	
1372	1373	15	
1444	1445	5	

Tableau 8 : Massifs obtenus en mode réflecteur pour PolyOXA-BCD.

Comme nous avons pu le dire dans la partie synthèse, l'OXA est incapable de former un anhydride. Par conséquent la seule réaction possible entre ce dernier et la CD est une réaction d'estérification classique directe, qui aboutit majoritairement à la substitution des CD par des motifs oxalates. La probabilité d'une deuxième estérification est faible et se répercute sur les spectres de masse par des massifs relatifs à des dimères ou des trimères de faible intensité.

◆ Polymères synthétisés à partir d'acide glutarique

La structure de l'acide glutarique autorise une réaction d'estérification entre l'acide et la CD plus étendue. En effet comparée à celle par l'acide oxalique, des oligomères comportant cinq molécules de CD, sont obtenus et la substitution de la CD par les motifs glutarates peut atteindre un taux de neuf.

m/z	Intensité	Molécule
1747	73	CD fonctionnalisée (m/z=1727) 
3463	40	ou (m/z=3532) 
5119	15	Trimère (m/z= 5179) ou tétramère (m/z=5192) 
7012	10	Oligomères à 5 CD 

Tableau 9 : Massifs obtenus en mode linéaire pour le PolyGLU-BCD soluble.

1 <sup>er</sup> massif d'intensité 20			2 <sup>ème</sup> massif d'intensité 4		
<i>m/z</i>	<i>Intensité</i>	<i>Molécule</i>	<i>m/z</i>	<i>Intensité</i>	<i>Molécule</i>
1156	10		2844	15	
1271	15		2958	30	
1385	25		3072	50	
1498	70		3186	60	
1613	90		3300	65	
1727	90		3417	60	
1840	60		3531	20	
1955	20		3645	15	
2072	10				
2175	5				

Tableau 10 : Attribution des pics contenus dans les 2 premiers massifs du spectre linéaire pour le PolyGLU-BCD soluble.

◆ Polymères synthétisés à partir d'acide malonique

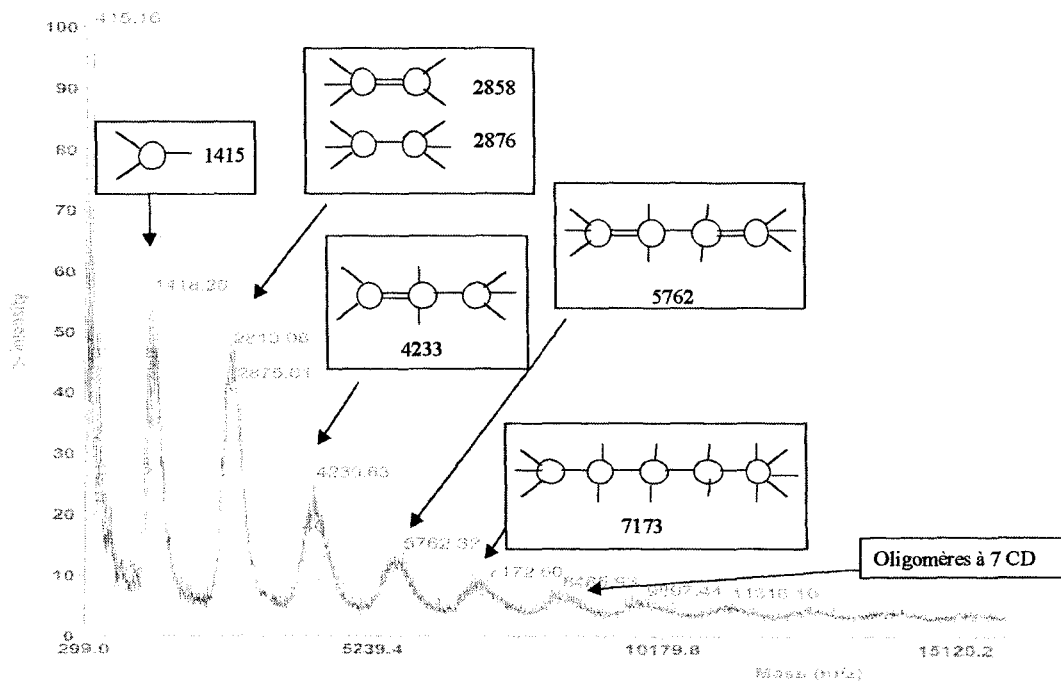


Figure 16 : Spectre Maldi-ToF en mode linéaire du PolyMAL-BCD soluble (MAL/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/BCD 10/3/10 160°C 30 min vide) (1 mg/mL dépôt de 1µl dans 1µl DHB).



C'est le plus réactif des trois acides puisque des polymères renfermant huit cyclodextrines dans leur structure sont présents.

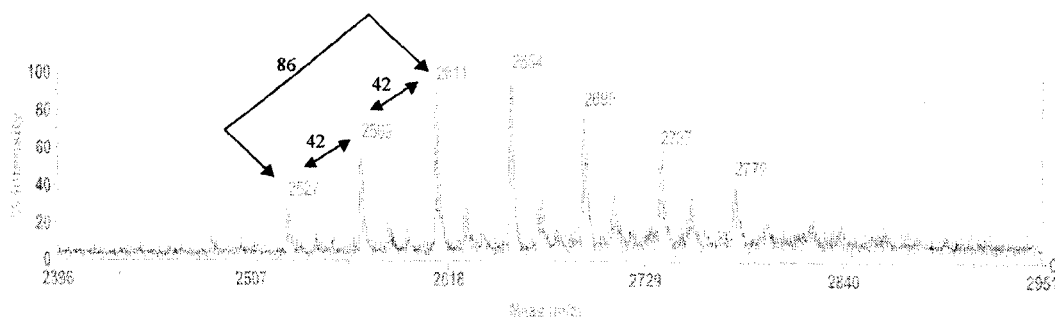


Figure 17 : Agrandissement du spectre Maldi-Tof en mode réflecteur du PolyMAL-BCD soluble (MAL/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/BCD 10/3/10 160°C 30 min vide) (1 mg/mL dépôt de 1µl dans 1µl DHB).

Sur le spectre en mode réflecteur, nous nous attendions à rencontrer une famille de pics distants de  $m/z=86$ , cet ensemble est bien visible mais une sous famille fait également son apparition avec un écart de l'ordre de  $m/z=42$ . Nous l'avons attribué à la dégradation de l'acide malonique en acide acétique, par réaction de décarboxylation.

Nous avons pu formuler deux voies possibles pour la formation de l'acide acétique, la première directement à partir des molécules d'acide malonique, la deuxième issue des motifs malonates greffés sur une entité CD.

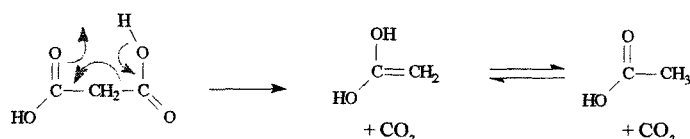


Figure 18 : Réaction de dégradation directe de l'acide malonique en acide acétique.

Lors de la synthèse du polymère à 160°C, l'acide malonique subit avant d'estérifier la CD, une dégradation thermique (figure 18), qui introduit alors dans le milieu réactionnel de l'acide acétique. Ce dernier peut également réagir avec la CD, soit brute pour donner des dérivés de CD acétylés, soit incluse dans le polymère MAL/CD pour aboutir à des copolymères MAL/CD partiellement greffés, par des motifs acétates. En effet la réaction de décarboxylation n'est pas totale. Il reste toujours dans le milieu de l'acide malonique,

capable de produire un polymère avec la CD, puisque dans le spectre en mode linéaire ou réflecteur, il est possible de détecter les motifs maloniques.

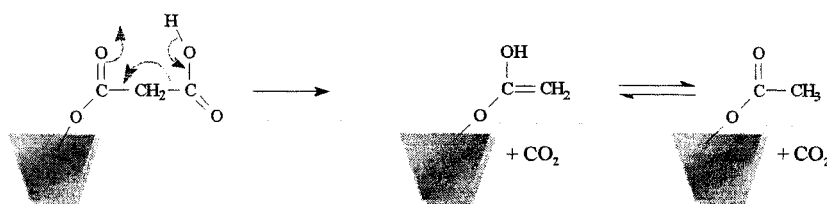


Figure 19 : Réaction de décarboxylation à partir des motifs malonates.

Le deuxième mécanisme réactionnel de la figure 19, fait intervenir la réaction de décarboxylation non pas à partir des molécules d'acide malonique libres mais à partir des motifs malonates greffés sur la CD brute ou comprise dans les polymères MAL/CD.

En fait, lors de la fabrication du polymère, nous avons tout d'abord la réaction classique d'estérification entre le diacide et la CD, puis la dégradation thermique des motifs malonates présents le long de la chaîne du copolymère, transformant ainsi les motifs malonates en motifs acétates.

En résumé les deux chemins réactionnels aboutissent au même résultat, la présence à la fois de copolymère entre l'acide malonique et la CD, de copolymère MAL/CD greffé de motifs acétates et de dérivés de CD acétylés, mais différent pour l'instant de la réaction de décarboxylation de l'acide malonique.

Enfin cette dégradation thermique a également été étudiée par RMN du proton et par analyse thermogravimétrique. Nous avons réalisé d'une part le spectre RMN du polymère soluble PolyMAL- $\beta$ CD, qui a mis en évidence le déplacement chimique à 2 ppm relatif au groupe méthyle du motif acétate.

D'autre part l'analyse thermogravimétrique a permis de révéler le dégagement de l'odeur caractéristique de l'acide acétique, à partir de  $165^{\circ}C$ , température où débute la perte de masse.

En conclusion, la spectrométrie de masse Maldi Tof permet de confirmer très précisément les structures supposées des polymères, et permet aussi de distinguer d'éventuelles réactions secondaires (cas du PolyMAL-CD)

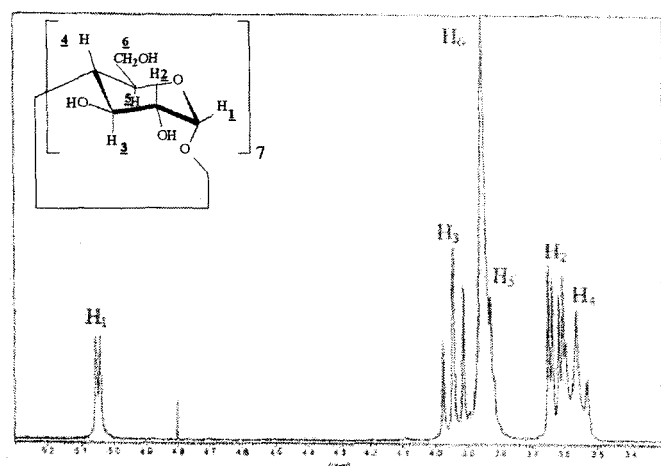
Cependant, nous avons pu détecter des oligomères comportant moins d'une dizaine de CD, alors que la purification par dialyse n'aurait dû aboutir qu'à des produits de degré de polymérisation supérieur. Nous verrons par la suite que ces derniers sont effectivement obtenus. Nous en déduisons que la technique Maldi Tof dans les conditions qui ont été appliquées, ne révèle la présence que de ces oligomères et qu'elle n'est pas fiable pour la détermination des hautes masses moléculaires, qui ne sont apparemment pas détectées.

### 1.3 Etude RMN

#### 1.3.1 RMN du proton

Nous notons les protons de la CD classiquement par 1, 2, 3, 4, 5 et 6, par 2' et 3' les protons résultant de l'estérification des fonctions hydroxyles portés par les carbone 2 et 3 de la CD avec le PCA, par 6' les protons relatifs à la réaction par l'hydroxyle primaire de la CD, tandis que les protons propres à la structure du polyacide sont numérotés à partir de 7.

La réalisation des spectres est faite à partir des polymères préalablement solubilisés dans D<sub>2</sub>O puis lyophilisés, ceci afin que les protons échangeables des fonctions alcools et acides n'apparaissent pas.



Proton	δ (ppm)	Multiplicité
H1	5,05	Doublet
H2	6,63	Doublet dédoublé
H3	3,94	Triplet
H4	3,56	Triplet
H5	3,83	Multiplicité avec H6
H6	3,86	Multiplicité avec H6

Figure 20 : Spectre RMN du proton de la β CD dans D<sub>2</sub>O.

♦ PolyCTR-βCD

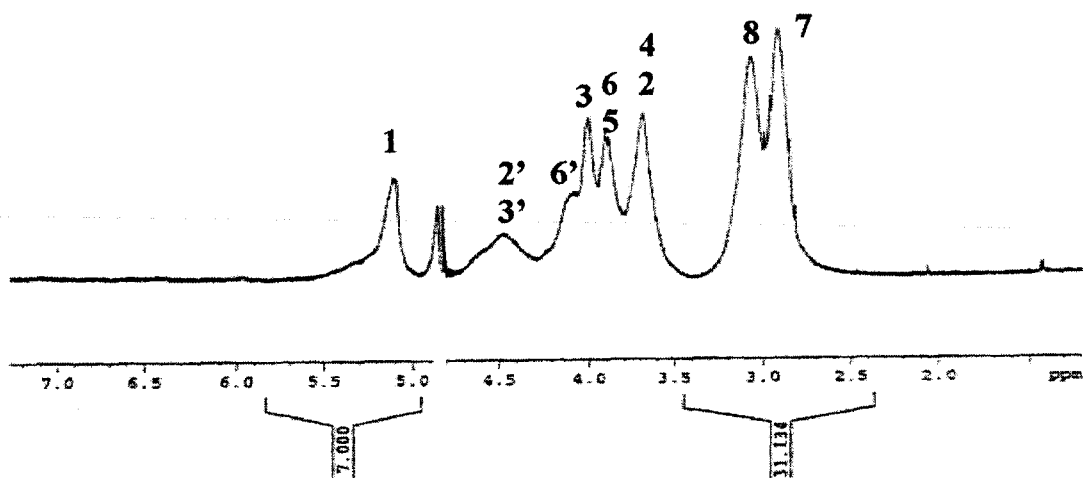


Figure 21 : Spectre RMN du proton pour le PolyCTR-βCD soluble (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/βCD 10/3/10 140°C 30 min vide).

Hydrogène	1	2	3	4	5	6	2'	3'	6'	7	8
δ (ppm)	5,05	3,63	3,94	3,56	3,83	3,86	4,4	4,4	4,15	2,1	2,34
théorique											

Tableau 11 : Déplacements chimiques théoriques des différents protons pour le PolyCTR-βCD.

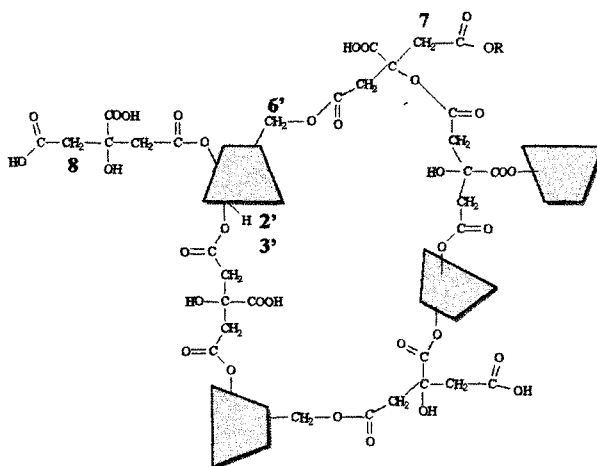


Figure 22 : Exemple de structure pour le PolyCTR-βCD soluble.

Le dépouillement des pics du spectre RMN du proton du polymère soluble synthétisé à base d'acide citrique, permet d'une part d'observer une différence entre le spectre de la β CD native et de la β CD polymérisée, en ce qui concerne les protons du macrocycle. Ces derniers apparaissent de manière moins résolue dans le spectre du

polymère, en effet tous les pics se présentent sous forme de large singulet et ont perdu leur multiplicité. Ce phénomène est imputable à la structure polymère, qui génère des temps de relaxation plus longs que dans le cas de la CD brute et ainsi une moins bonne résolution.

D'autre part, il permet de mettre en évidence la présence de la CD, puisque les six protons du macrocycle se retrouvent sur le spectre à leur déplacement chimique habituel. Egalement l'introduction de l'agent réticulant est observable par les pics à 2,1 et 2,34 ppm, relatifs aux divers protons renfermés dans la structure propre de l'acide citrique, à savoir les motifs  $\text{CH}_2$ , respectivement proches d'une fonction ester ou acide. Enfin la polycondensation entre les deux protagonistes (CTR et CD) produit un décalage et donc une apparition de trois nouveaux pics (4,4, 4,4 et 4,15 ppm), correspondants aux déplacements chimiques des protons  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_3$  et  $\text{H}_6$ , qui ont vu la modification de leur environnement par la réalisation de l'ester entre les fonctions hydroxyles portées par les carbones 2, 3 et 6 de la CD et l'acide citrique.

#### ◆ PolyBTCA- $\beta$ CD

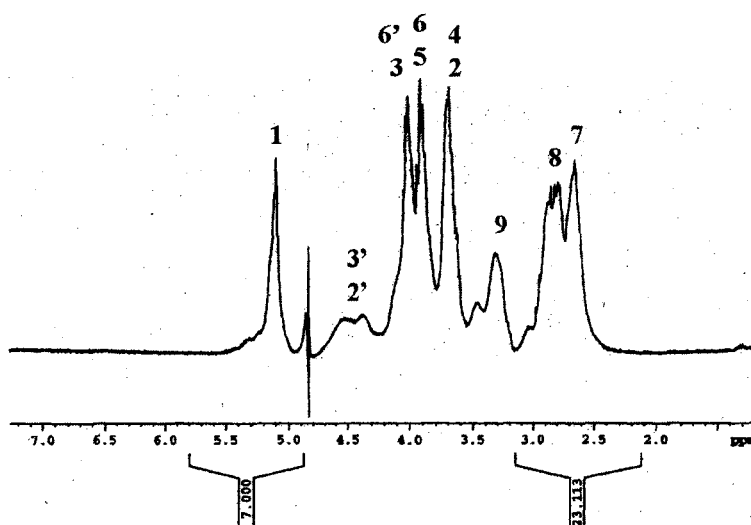


Figure 23 : Spectre RMN du proton du PolyBTCA- $\beta$ CD soluble (BTCA// $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ / $\beta$ CD 10/3/10 140°C 30 min vide).

Hydrogène	1	2	3	4	5	6	2'	3'	6'	7	8	9
$\delta$ (ppm) théorique	5,05	3,63	3,94	3,56	3,83	3,86	4,4	4,4	4,15	2,5	2,74	3,3

Tableau 12 : Déplacements chimiques théoriques des différents protons pour le PolyBTCA- $\beta$ CD.

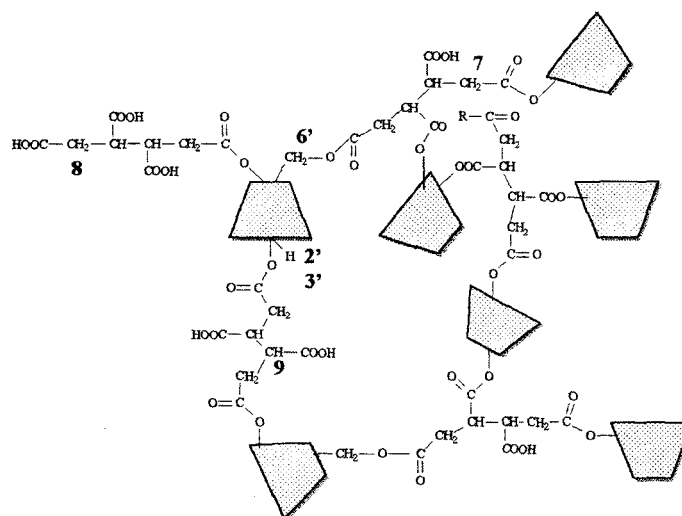


Figure 24 : Exemple de structure pour le PolyBTCA- $\beta$ CD soluble.

Il est possible de nouveau de repérer, premièrement la CD par les pics bien connus de ses six protons ( $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$ ,  $H_4$ ,  $H_5$  et  $H_6$ ), deuxièmement l'apparition des pics à 4,4, 4,4 et 4,15 ppm des protons notés  $H_{2'}$ ,  $H_{3'}$  et  $H_{6'}$ , concernant la création des liaisons ester et enfin les déplacements chimiques des protons internes au BTCA, à savoir  $H_7$ ,  $H_8$  et  $H_9$ . Etant donné que le BTCA et le CTR possèdent une structure chimique voisine, nous retrouvons un spectre similaire avec les mêmes valeurs de déplacements pour les motifs  $CH_2$  reliés à une fonction acide et ester. La seule différence est l'ajout du pic à 3,3 ppm, due au proton du motif  $\begin{matrix} -CH- \\ | \\ COOH \end{matrix}$  inexistant dans le squelette du CTR.

#### ◆ PolyPAA- $\beta$ CD

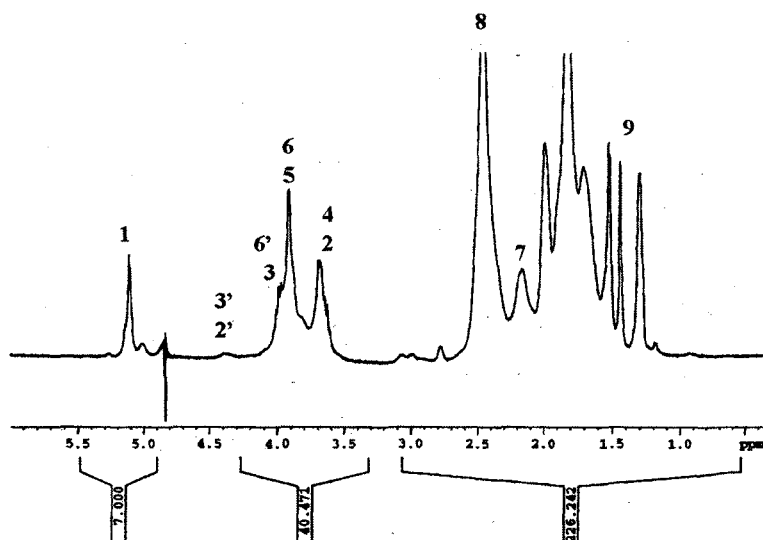


Figure 25 : Spectre RMN du proton du PolyPAA- $\beta$ CD soluble (PAA//Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/ $\beta$ CD 10/3/10 140°C 30 min vide).

Hydrogène	1	2	3	4	5	6	2'	3'	6'	7	8	9
$\delta$ (ppm)	5,05	3,63	3,94	3,56	3,83	3,86	4,4	4,4	4,15	2,27	2,57	1,39
théorique												

Tableau 13 : Déplacements chimiques théoriques des différents protons pour le PolyPAA- $\beta$ CD.

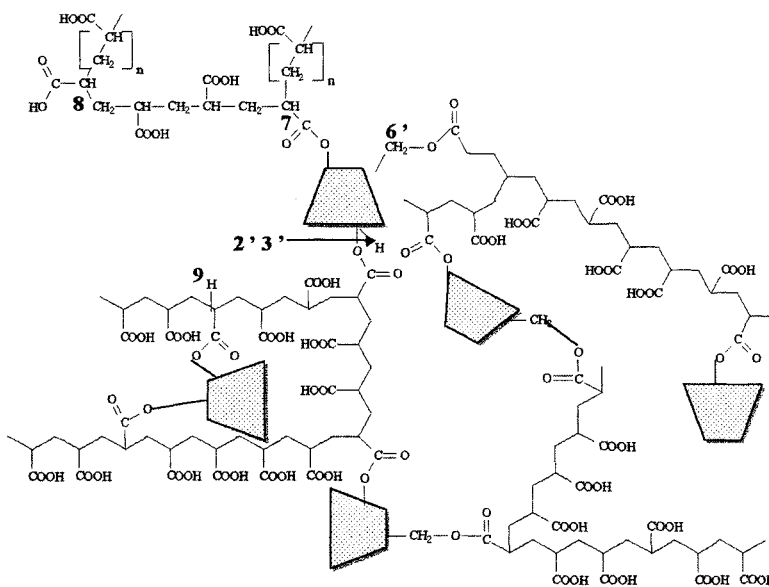


Figure 26 : Exemple de structure pour le PolyPAA- $\beta$ CD soluble.

Comparé aux spectres du BTCA et du CTR, celui du PAA révèle deux caractéristiques, à savoir la faible intensité de la partie relative aux protons de la CD et la complexité du massif à 1,4 ppm, des protons des chaînes aliphatiques du PAA.

La faible intensité du massif relatif à la CD vis à vis de l'imposant groupe du PAA, est une conséquence du petit taux de réticulation entre la PAA et la CD. En effet la réaction de polycondensation entre le PAA et la CD conduit plutôt à un polymère de PAA comportant sur son squelette des unités CD, qu'à un véritable copolymère PAA/CD, comme c'est le cas pour le BTCA ou le CTR. Par conséquent les protons de la CD sont minoritaires par rapport à ceux du PAA.

Les motifs contenus dans les chaînes de PAA, à savoir les groupements CH<sub>2</sub> et CH, ne peuvent à eux seuls être responsables de la complexité du massif. En effet les possibilités de couplages sont peu nombreuses et ne peuvent donner une telle multiplicité. Il faut en fait se tourner sur le processus de polymérisation pour trouver une explication. Naturellement pour des raisons d'encombrement stérique, l'ajout du monomère sur la chaîne en croissance se produit par le phénomène de tête à queue, néanmoins il n'est pas possible d'exclure des enchaînements tête-à-tête (figure 27).

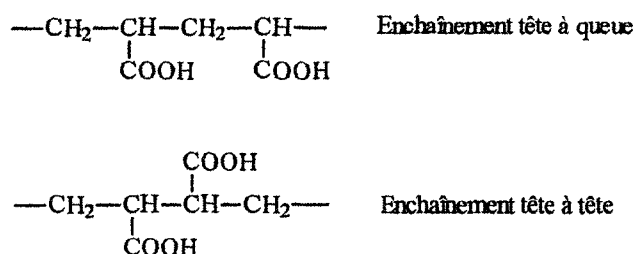


Figure 27 : Deux enchaînements possibles obtenus lors de la synthèse du PAA.

Ces deux types d'addition de monomères procure une structure chimique particulière au PAA et autorise ainsi la formation d'un massif complexe sur le spectre RMN.



### 1.3.2 RMN du carbone

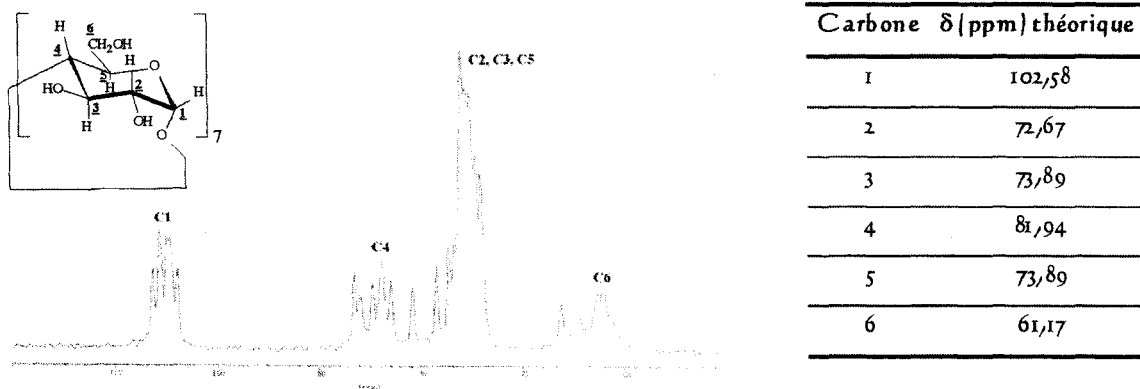


Figure 28 : Spectre RMN du carbone de la  $\beta$  CD<sup>86</sup>.

### ◆ PolyCTR- $\beta$ CD

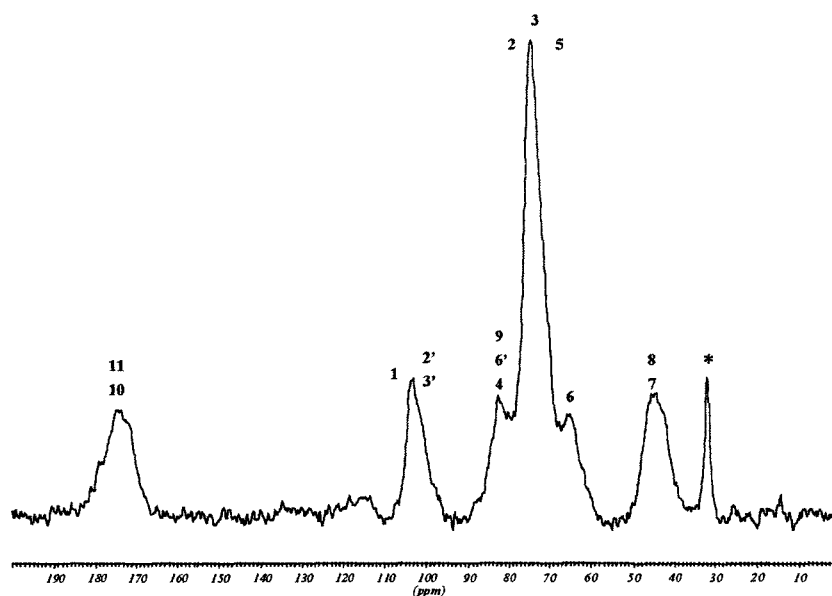


Figure 29 : Spectre RMN du carbone du PolyCTR- $\beta$ CD insoluble (CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\beta$  CD 10/3/10 162°C 30 min) vide.

Carbone	1	2	3	4	5	6	2'	3'	6'	7	8	9	10	11
$\delta$ (ppm) théorique	102,58	72,67	73,89	81,94	72,89	61,17	95,74	95,74	84,04	56,77	56,77	85,2	160-185	160-185

Tableau 14 : Déplacements chimiques théoriques des différents protons pour le PolyCTR- $\beta$ CD.

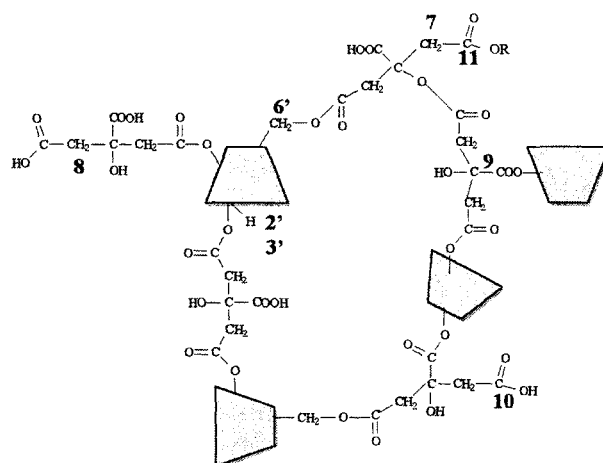


Figure 30 : Exemple de structure pour le PolyCTR- $\beta$ CD soluble.



La réaction de polycondensation entre les acides polyfonctionnels et les CD est également mise en évidence par la RMN du carbone des polymères insolubles.

Sur le spectre apparaissent les déplacements des carbones ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$  et  $C_6$ ) de la CD, ceux du CTR, à savoir les carbones notés de 7 à 11, respectivement à 56, 77, 85,2 et 175 ppm et enfin les pics relatifs à la liaison ester entre les fonctions carboxyliques du polyacide et les fonctions hydroxyles de la CD, portées par les carbones 2,2 et 6. Ces derniers voient un déplacement chimique vers les plus grandes valeurs à 95,74 et 84,04 ppm.

Toutefois le spectre est doté en plus d'un pic (\*) situé à 30 ppm. L'attribution de celui-ci n'est pas envisageable si nous gardons la structure chimique du polymère telle que donnée précédemment (figure 30). Il faut se référer aux études réalisées sur la stabilité thermique du CTR<sup>10</sup>. Dans l'ennoblissement textile, la dégradation du CTR en ses dérivés insaturés telles que l'acide aconitique ou itaconique, se rencontre souvent et est bien connue. Cependant ici, elle ne permet pas d'expliquer ce pic. En fait l'hypothèse qui répondrait le mieux à ce phénomène, est la transformation de l'acide citrique en acide acétique. En effet le carbone du groupement méthyle du motif acétyle possède un déplacement chimique théorique proche de 30 ppm, correspondant à notre cas.

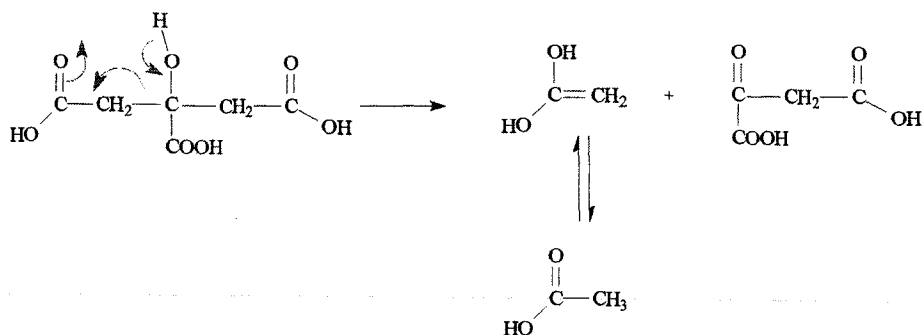


Figure 31 : Réaction de dégradation du CTR en acide acétique.

De nouveau, deux mécanismes réactionnels peuvent être proposés pour cette réaction, l'un (figure 31) transformant l'acide citrique en acide acétique dans le milieu lors de la synthèse des polymères. La CD réagira majoritairement avec le CTR pour former le réseau tridimensionnel et l'acide acétique viendra substituer les entités CD.

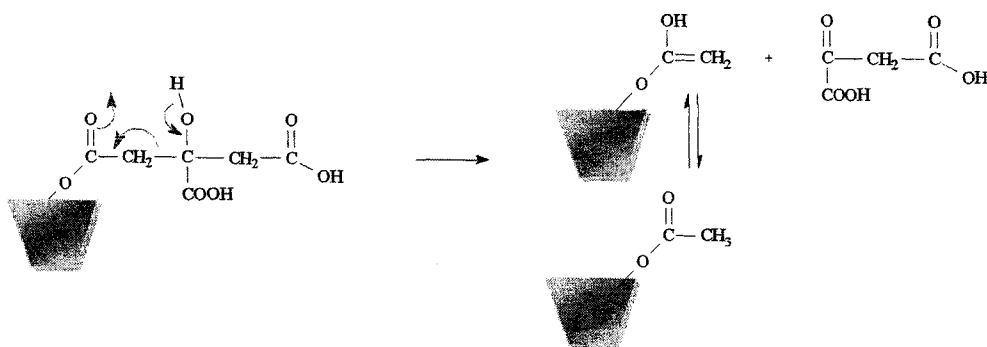


Figure 32 : Réaction de dégradation des motifs citrates en motifs acétates.

Le deuxième mécanisme possible (figure 32) fait intervenir la dégradation thermique du CTR à partir des motifs citrates greffés sur les CD du copolymère, en motifs acétates, pour obtenir le même résultat que précédemment, des copolymères CTR/CD substitués par des groupes acétyles.

Enfin par l'étude en RMN du proton du polymère soluble, nous n'avons pas pu identifier ce phénomène. Il semblerait que le fait d'opérer à plus hautes températures soit la cause de cette dégradation. En effet les polymères solubles sont synthétisés à 140°C, tandis que les polymères insolubles à 162°C. Par conséquent les premiers sont réalisés à partir de CTR non dégradé, tandis que pour les polymères insolubles, la hausse de

température de 20°C a dégradé partiellement le CTR, résultant ainsi à la fabrication de polymères à base de CTR partiellement transformé en acide acétique.

L'effet de la température sur la transformation du polyacide en acide acétique est confirmé par les études en spectrométrie de masse MALDI sur les polymères solubles à partir d'acide malonique. Puisque rappelons que la détection d'acide acétique a également été démontrée, certes pour des polymères solubles mais ceux là synthétisés à haute température (160°C).

◆ PolyBTCA-βCD

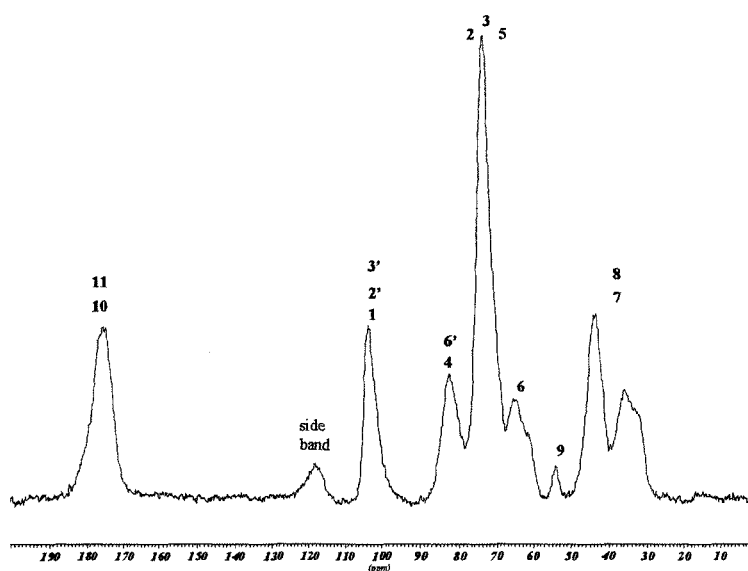


Figure 33 : Spectre RMN du carbone du PolyBTCA-βCD insoluble (BTCA/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/β CD 10/3/10 140°C 30 min vide).

Carbone	1	2	3	4	5	6	2'	3'	6'	7	8	9	10	11
δ (ppm)	102,58	72,67	73,89	81,94	72,89	61,17	95,74	95,74	84,04	56,77	56,77	57,2	160-	160-
théorique													185	185

Tableau 15 : Déplacements chimiques théoriques des différents protons pour le PolyBTCA-βCD.

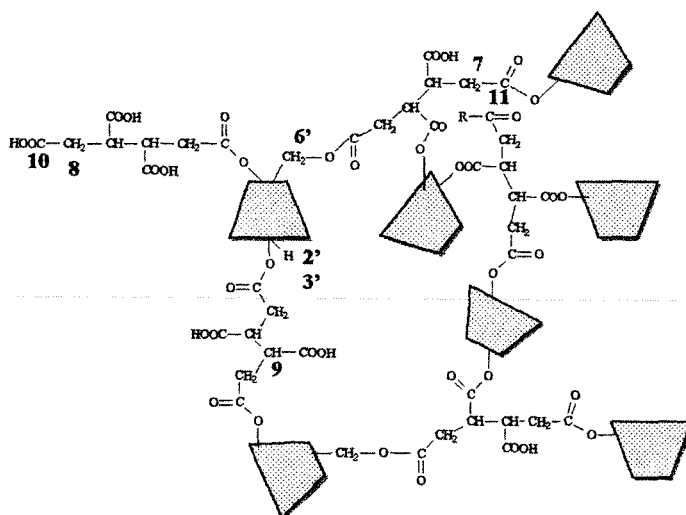


Figure 34 : Exemple de structure pour le PolyBTCA- $\beta$ CD soluble.

Sur le spectre du BTCA, nous retrouvons pour les forts (180 ppm) et les faibles (30-60 ppm) déplacements chimiques, les carbones relatifs respectivement aux fonctions acide et ester et aux différents carbones de la chaîne aliphatique du polyacide. Tandis que dans la zone intermédiaire, les carbones de la CD native et ceux de la CD estérifiée apparaissent (60 à 100 ppm).

◆ PolyPAA- $\beta$ CD

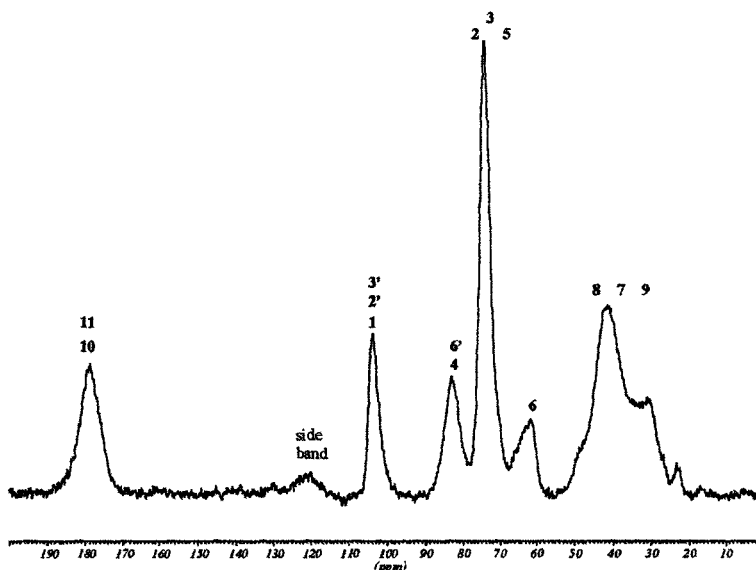


Figure 35 : Spectre RMN du carbone du PolyPAA- $\beta$ CD insoluble (PAA/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/ $\beta$  CD 10/3/10 170°C 30 min vide).

Carbone	1	2	3	4	5	6	2'	3'	6'	7	8	9	10	11
$\delta$ (ppm)	102,58	72,67	73,89	81,94	72,89	61,17	95,74	95,74	84,04	56,77	56,77	85,2	160-	160-
théorique													185	185

Tableau 16 : Déplacements chimiques théoriques des différents protons pour le PolyPAA- $\beta$ CD.

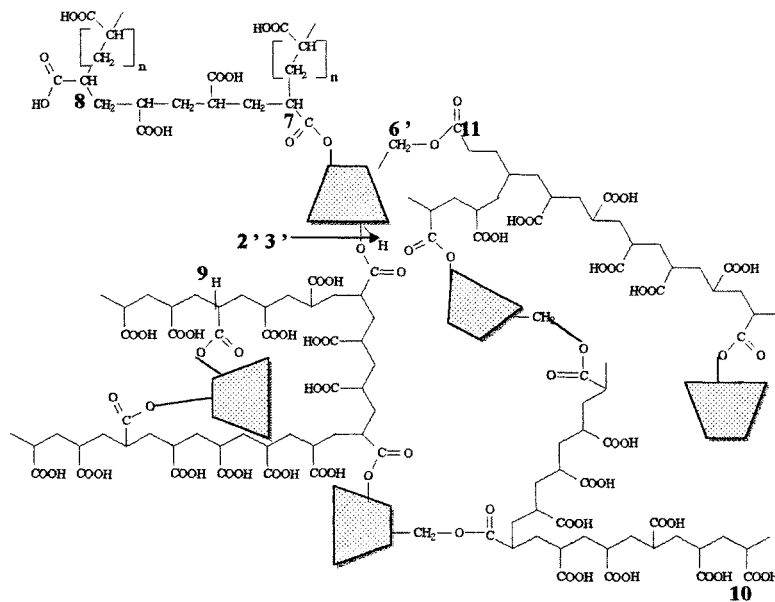


Figure 36 : Exemple de structure pour le PolyPAA- $\beta$ CD soluble.

L'allure du spectre est comparable à celle du BTCA et du CTR, tous les carbones cités précédemment sont identifiables.

## II ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

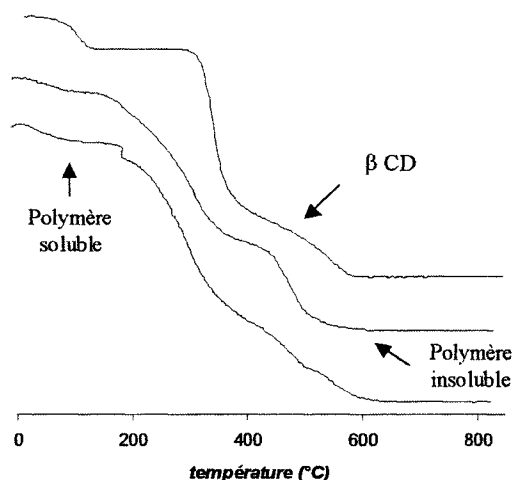


Figure 37 : Courbes ATG de la  $\beta$  CD, d'un PolyCTR- $\beta$ CD soluble (CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ / $\beta$  CD 10/3/10 140°C 30 min vide) et d'un PolyCTR- $\beta$ CD insoluble (CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ / $\beta$  CD 10/3/10 162°C 30 min vide). 10°C/min sous atmosphère d'air.

La dégradation thermique de la CD se déroule en trois étapes :

◆ la 1<sup>ère</sup> comprise entre 70 et 130°C

A ces températures l'eau « libre » absorbée par la CD par hydratation et l'eau de cristallisation, quittent le macrocycle et sont responsables d'une perte de masse de 10%.

◆ la 2<sup>ème</sup> comprise entre  $T_i=307^\circ\text{C}$  et  $T_f=380^\circ\text{C}$

C'est le stade où la perte de masse est la plus importante, de 70 à 80% correspondant à la décomposition thermique.

◆ la 3<sup>ème</sup> pour des températures comprises entre 380 et 587°C

Nous assistons ici à l'oxydation (ou combustion) du résidu laissé précédemment.

Comme a pu le démontrer Trotta<sup>11</sup>, cette dégradation s'accompagne du dégagement de substances volatiles telles que le dioxyde de carbone, le levoglucane ou des composés furanes.

Le fait d'avoir réticulée la CD par un acide polyfonctionnel ne modifie que très peu l'allure du thermogramme. Nous retrouvons les différents stades de dégradation cités précédemment avec toutefois des ruptures de pentes moins nettes et des paliers moins

marqués. En effet comparés à la molécule de CD, les polymères possèdent une structure réticulée et plus complexe.

Enfin le degré de polymérisation n'influe pas sur la stabilité thermique puisque les polymères solubles et insolubles ont quasiment le même thermogramme.

### III DOSAGE DE LA CD

#### 3.1 Dosage par la phénolphtaléïne (PP)

La phénolphthaléïne (PP) forme un complexe stable, incolore, de stœchiométrie 1 : 1 avec les trois principales CD, en solution aqueuse à pH 10,5<sup>12</sup>. La diminution de l'absorbance de la phénolphthaléïne est proportionnelle à la concentration en CD. Ceci dans une gamme couvrant des concentrations en CD allant de 0 à  $4 \cdot 10^{-5}$  M. La baisse d'absorbance est le résultat de la formation d'un complexe incolore entre la  $\beta$  CD et la PP, cette dernière passe d'une structure sous forme carboxylate et phénolate chargée de couleur rose ( $\lambda = 550$  nm) vers une entité lactone incolore, quand elle est incluse dans la cavité (figure 40).

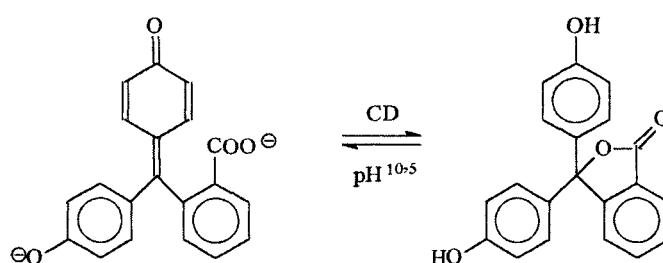


Figure 38 : Transformation de la PP en présence de CD.

Il est donc parfaitement envisageable d'appliquer ce dosage aux polymères solubles et ainsi déterminer quantitativement la proportion de CD contenue dans nos copolymères.

Le tracé de  $DO_T - DO_x$  en fonction de la concentration en  $\beta$  CD fait office de courbe d'étalonnage.



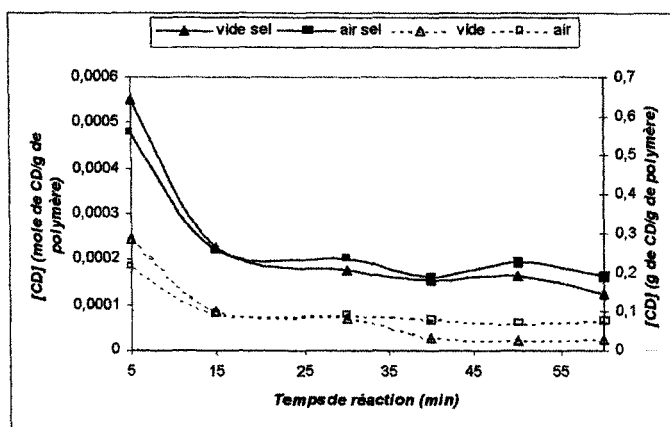
$DO_i$  représente la densité optique à 550 nm de la solution initiale de phénolphaléïne à  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M et  $DO_x$  la densité optique à 550 nm de la même solution contenant des quantités croissantes de  $\beta$  CD.

Des essais préliminaires nous ont permis de choisir un temps global de contact de 10 minutes et de vérifier que l'absorption de PP est la résultante unique de la complexation PP/CD. En effet l'acide citrique seul placé dans les mêmes conditions ne donne aucune variation de densité optique. Pour éliminer l'influence d'un changement de pH sur la précision de nos mesures, le pH de la solution est contrôlé avant et après la mise en contact du polymère et de la solution de PP.

Les premiers résultats obtenus nous sont apparus très faibles par rapport à la proportion de CD introduite initialement. En fait la PP et nos polymères étant tous deux chargés négativement, leur répulsion électrostatique vient perturber la complexation. Par conséquent nous avons décidé de travailler en présence de sel, qui par son effet d'écran diminue les interactions électrostatiques et améliore les possibilités de complexation entre les deux protagonistes d'où une meilleure précision pour la détermination des entités CD.

La courbe d'étalonnage avec la  $\beta$  CD a donc été réalisée en présence de NaCl 1M. Elle présente toujours une partie linéaire entre 0 et  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mole/L en CD. Les dosages s'effectuent en introduisant 2 mg de l'échantillon dans 25 mL de solution de PP pendant 10 minutes sur banc vibrant.

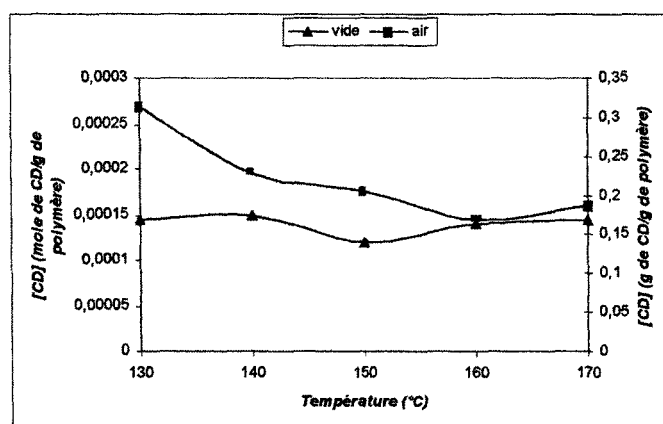
A noter pour la présentation des résultats, la quantité de CD dosée correspond à la CD accessible à la complexation avec la PP mais elle est différente de la proportion réelle de CD contenue dans le copolymère.



Graphique 1 : Comparaison d'un dosage avec et sans sel (NaCl 1 M) (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/β CD 10/3/10 140°C).

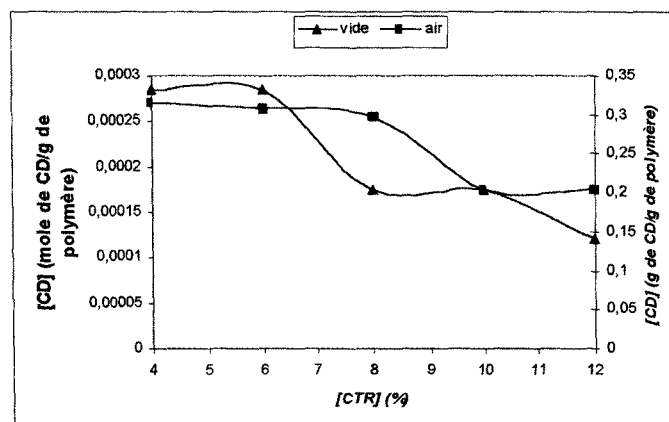
Comme le montre le graphique 1, le temps de réaction joue un rôle prédominant pour des temps inférieurs à 15 minutes puisque la concentration en CD est divisée par un facteur deux quand le traitement passe de 5 à 15 minutes. Toutefois au-delà de quinze minutes, la courbe reste stable.

Ceci indiquerait qu'au départ nous assistons à la formation de CD et d'oligomères polysubstitués par l'acide citrique. Ces entités restent par leur faible taux de réticulation, parfaitement mobiles et offrent des cavités non obstruées pour la complexation avec la PP. Par contre, arrivé à un certain stade, pour des temps élevés de réaction, le phénomène majoritaire est la réalisation d'assemblages de haut poids moléculaire. Ceci produit alors des polymères de plus en plus réticulés avec des cavités de moins en moins accessibles à la PP.



Graphique 2 : Variation de la concentration en CD des polymères en fonction de la température de réaction en présence de NaCl (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/β CD 10/3/10 30 min).

Quant à la température, elle n'induit quasiment aucune modification de la teneur en CD quand la synthèse est opérée sous vide. En effet pour des températures comprises entre 130 et 170°C, la concentration en CD est stable et est de l'ordre de 150 µmoles de CD/g. Par contre sous air, nous pouvons observer une décroissance légère de la concentration en fonction de la température, elle passe de 270 à 150 µmoles de CD/g pour respectivement 130 et 170°C.



Graphique 3 : Variation de la concentration en CD des polymères en fonction de la concentration en réticulant en présence de NaCl ([CTR]/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/β CD X/3/10 140°C 30 min).

La composition du copolymère dépend de celle du mélange réactionnel. Plus le milieu réactionnel s'enrichira en agent réticulant, plus la concentration en CD dans le copolymère va décroître. Que ce soit sous vide ou sous air, quand la proportion en acide citrique est multipliée par un facteur trois, la teneur en CD voit sa valeur diminuer de 100 µmoles/g.

Au départ le polyacide étant en défaut par rapport à la CD, il va préférentiellement diestérifier deux CD voisines, par contre l'addition croissante d'agent réticulant, va aboutir à la stœchiométrie entre les deux partenaires. Dans ce cas le CTR substituera dans un premier temps les CD puis quand la fonctionnalisation aura atteint son rendement maximal, la réticulation débutera. D'une part entre deux entités CD mais d'autre part sur la même molécule de CD par pontage intramoléculaire. Ces deux phénomènes de réticulation apportent une gêne à la complexation de la PP par le macrocycle, d'où une diminution de la concentration.

Enfin bien que les évolutions soient similaires, nous pouvons constater pour les trois tests, que le fait de travailler sous vide ou sous air, influe sur la concentration en CD introduite dans le copolymère.

En fait le vide déplaçant l'équilibre de la réaction, génère une réticulation de la CD importante qui se retrouve avec des motifs CTR de plus en plus diestérifiés formant des pontages entravant ainsi l'accès de la PP dans la cavité. Alors que sous air, l'équilibre de la polycondensation est moins déplacé vers la formation d'esters, donc les CD sont moins prisonnières du réseau tridimensionnel et restent alors libres d'accès pour la PP.

En supposant que la réaction soit totale et que la composition du copolymère en CD soit comparable à celle du mélange des réactifs, nous pouvons calculer le taux de CD théorique maximal incorporé, égal à :  $\left(\frac{\text{masse}_{CD\text{initiale}}}{1135}\right) * \text{masse}_{\text{polymèreobtenu}}$ , qui donne 420  $\mu\text{moles}$  de CD/g de polymère, pour une formulation 10/3/10. Cette valeur est naturellement supérieure à celle du dosage par la phénolphthaléine, car cette méthode ne permet uniquement la comptabilisation des cavités accessibles à la PP.

### 3.2 Dosage par le Bleu de Tétrazolium (BT)

Le bleu de tétrazolium est un agent colorimétrique capable d'oxyder les sucres. Sa forme réduite est alors détectable par spectrophotométrie visible. Grâce à cette méthode, des quantités de sucre de l'ordre de la nanomole peuvent être mesurées.

Le réactif est une solution à 0,1 % de bleu de tétrazolium dans la soude 0,05 M contenant du tartrate de sodium et de potassium 0,5 M. La présence de ce dernier améliore la sensibilité et la stabilité du réactif, ainsi que la rapidité de la réaction chromogène.

La CD des échantillons à doser doit être hydrolysée à chaud par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en glucose avant de pouvoir être traitée par le bleu de tétrazolium.

20 mg d'échantillon préalablement broyé sont mis à reflux pendant 7 heures dans 30 mL d'acide sulfurique 0,5 M. Après neutralisation par la soude 2 M et filtration (si nécessaire), la solution est diluée à 100 mL. Dans un tube à essai, nous mélangeons 1 mL

de cette solution avec 4 mL de réactif. Nous mettons alors le tube à essai au bain-marie à 100°C pendant 3 min.

Afin de pouvoir exploiter les données du dosage spectrophotométrique, il est nécessaire de réaliser une gamme étalon. Celle-ci est constituée de 7 échantillons de glucose dont la concentration varie de 0 à 70 µg/mL. Les différents échantillons de la gamme étalon subissent le même traitement thermique que nos copolymères.

Le dosage proprement dit est alors effectué en spectrophotométrie visible à 690 nm. Le témoin de la gamme étalon constitue la référence.

La teneur en β CD exprimée en µmole de β CD par gramme de polymère est déterminée selon la formule :  $\frac{x * 10^5}{1260 * m}$  avec x la concentration en glucose de l'échantillon calculée à partir de la courbe d'étalonnage et m la masse en mg de l'échantillon analysé.

Paramètres	Conditions de la synthèse	Valeurs	[β CD] (µmole/g polymère)
Agent de réticulation	X <sub>7</sub> Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> βCD 10/3/10 170°C 30 min vide	CTR	320,15
		PAA	102,19
		BTCA	194,20
Température (°C)	CTR <sub>7</sub> Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> βCD 10/3/10 30 min vide	150	355,17
		160	400,4
		170	320,15
		180	351,7
Temps (min)	CTR <sub>7</sub> Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> βCD 10/3/10 170°C vide	10	370,1
		30	320,15
		60	322,6
Atmosphère	CTR <sub>7</sub> Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> βCD 10/3/10 170°C 30 min	Air	385
		Vide	320,15

Tableau 17: Etude par dosage par le BT de l'influence des paramètres réactionnels sur la concentration en CD.

Le fait que la synthèse se déroule à 150°C ou 180°C ne semble avoir aucune répercussion sur la teneur en CD dans le copolymère. En effet les valeurs obtenues par le dosage ne montrent pas d'évolution proportionnelle en fonction de la température et sont

pratiquement du même ordre de grandeur. A noter que nous avons observé la même chose lors du dosage par la PP.

A la vue des résultats du tableau 17, la durée du traitement thermique agit principalement sur la concentration en CD pour les temps de réaction courts. Nous pouvons ainsi observer que premièrement 10 minutes génère le taux d'incorporation le plus important en macrocycle et deuxièmement plus la réaction s'éternise, plus la proportion en CD diminue et se stabilise à 320  $\mu\text{moles/g}$ .

Contrairement aux paramètres temps et température, l'influence de l'atmosphère à laquelle est opérée la synthèse est plus marquée. Il est possible d'améliorer de 70  $\mu\text{moles/g}$  la concentration en CD quand la réaction se déroule sous air. En effet sous vide nous obtenons 320  $\mu\text{moles/g}$  contre 385  $\mu\text{moles/g}$  sous air.

Quant à la fonctionnalité de l'agent réticulant, elle permet de moduler la teneur en CD dans le copolymère. Plus le polyacide comporte de fonctions carboxyliques, plus la concentration en CD est faible. Ainsi nous obtenons pour le triacide (CTR), le tétraacide (BTCA) et le polyacide (PAA), respectivement 320, 194 et 102  $\mu\text{moles/g}$ .

Tous les paramètres réactionnels n'ont pas le même impact sur la concentration en CD. En effet ni une augmentation ou une diminution de la température génère une variation de la concentration. Ceci laisse entrevoir que l'introduction de CD dans le polymère est indépendante de la température et donc que même à faibles températures, nous favorisons la réticulation aux dépens de l'incorporation de nouvelles entités CD dans l'oligomère.

Quant à l'influence de la durée du traitement thermique, elle constitue un facteur déterminant dans les premiers stades de la polycondensation. Au départ, les produits créés sont majoritairement des molécules de CD polysubstituées ainsi que des oligomères comportant plusieurs entités CD faiblement porteuses de motifs CTR, d'où une bonne accessibilité des cavités de la CD à la PP. Par contre plus la réaction s'étend, plus la réticulation s'effectue et par conséquent la concentration en CD diminue.

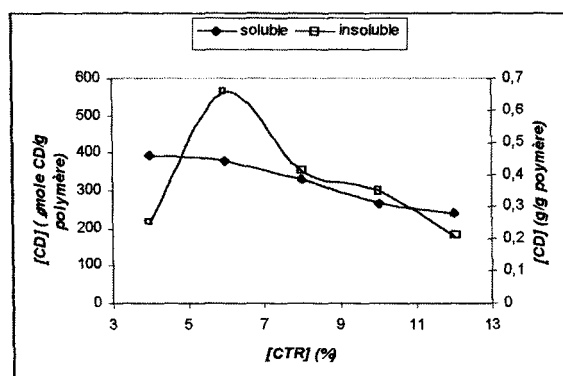
L'atmosphère de travail aura les mêmes conséquences que le temps de réaction. A savoir, le vide déplaçant l'équilibre de la polycondensation vers la formation d'esters, il

favorisera comme des temps longs, la réticulation. Par contre sous air, l'incorporation de nouvelles CD dans le copolymère est majoritaire.

Enfin les différences de comportement entre les acides polyfonctionnels, s'expliquent d'une part par le fait que le BTCA étant plus réactif que le CTR, comme il a pu l'être démontré auparavant, il favorisera pour les mêmes conditions expérimentales, plutôt la réticulation que l'apport de CD dans le polymère par rapport au CTR.

D'autre part le fait que le polymère à base de PAA soit le plus pauvre en CD, vient de la réalisation d'un greffage de la CD en tant que motif pendant sur la chaîne de PAA, plutôt que la création d'une véritable réticulation PAA/CD, formant un réseau tridimensionnel. Ceci vient conforter l'hypothèse émise lors de l'étude RMN du proton des polymères solubles.

### 3.3 Comparaison des résultats obtenus pour les 2 types de polymères



Graphique 4 : Comparaison de la concentration en CD pour les polymères insolubles et solubles.

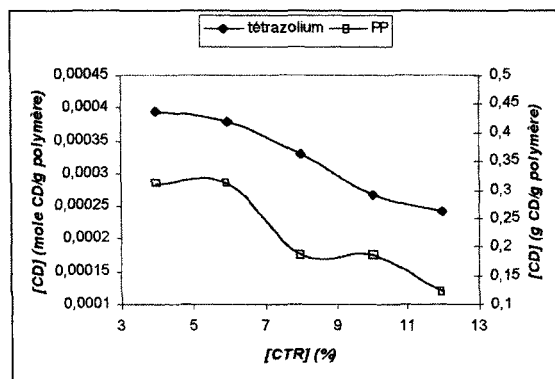
(CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/βCD X3/10 170°C ou 140°C 30 min vide)

Plus la concentration en CTR dans la formulation augmente, plus celle en CD dans le copolymère diminue. Pour 6 et 12% d'agent réticulant, elle passe de 400 à 270 μmoles/g pour les polymères solubles et de 550 à 220 μmoles/g pour les polymères insolubles. De plus pour des proportions de réticulant à partir de 8%, le taux de CD dans les deux types de matériaux, est quasi égal.

L'introduction croissante de polyacide dans le milieu réactionnel induit plus facilement la création d'assemblage à haut degré de polymérisation, donc de structure réticulée.

Enfin le fait que pour des proportions en agent réticulant supérieures à 8%, les deux courbes se rejoignent, laisse sous-entendre que lorsque la polycondensation est menée dans des conditions opératoires optimales pour 140 ou 170 °C, l'introduction de CD se réalise dans les mêmes quantités.

### 3.4 Comparaison du dosage de la CD par la méthode de la PP et du BT



Graphique 5 : Comparaison entre le dosage de la CD par la PP et le bleu de tétrazolium pour les polymères solubles (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/βCD X<sub>3/10</sub> 140°C 30 min vide)

Le graphique 5 montre que pour les deux dosages, les allures des courbes évoluent dans le même sens.

L'emploi de deux techniques de dosage de principe différent, a permis de mettre en évidence la reproductibilité des résultats, puisque dans les deux cas nous obtenons des allures de courbes similaires. Néanmoins il subsiste un décalage entre les concentrations fournies par le dosage par la PP et le BT.

En effet par le procédé par la PP, nous sous estimons la concentration en CD réellement comprise dans le copolymère. Il n'est possible uniquement de connaître la quantité de cavités de CD accessibles pour la complexation à la PP et donc une idée sur les capacités de nos matériaux pour l'inclusion de divers substrats organiques. Par contre le procédé par le BT, méthode destructive, donne la concentration totale présente en macrocycle dans le polymère. Ainsi nous pouvons remarquer qu'un polymère synthétisé avec 4% de CTR, contient environ 400 μmoles/g de CD, c'est à dire pratiquement toute la CD initiale puisque la concentration en CD théorique est de l'ordre de 420 μmoles/g.



Cependant il est à signaler que les résultats obtenus par ces deux procédés, sont à prendre avec une certaine réserve. En effet les deux dosages possèdent chacun leur limite.

Lors du dosage par la PP, nous avons pu voir que la détermination de la concentration en CD était très dépendante des interactions entre la PP et les supports. En effet le fait de travailler avec ou sans sel, produisait une variation notable de la concentration.

Quant au dosage par le BT, nous avons pu remarquer lors du dosage de l'homopolymère de CTR, que le CTR seul est capable d'interagir avec le réactif.

Il est prévu de développer une troisième méthode de dosage des proportions relatives en CTR et en CD contenues dans le copolymère, à l'aide de la RMN du proton. Le principe va consister à évaluer le rapport entre les intégrations des pics des protons du CTR et celles des protons de la CD, afin d'obtenir le rapport CTR/CD présent dans le copolymère. Ainsi nous pourrons confronter ces résultats aux précédents.

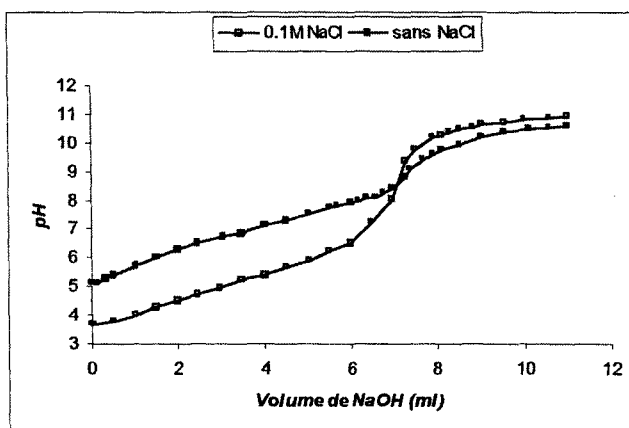
## IV CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE

### 4.1 Dosage potentiométrique

#### 4.1.1 Capacité d'échange ionique (CEI)

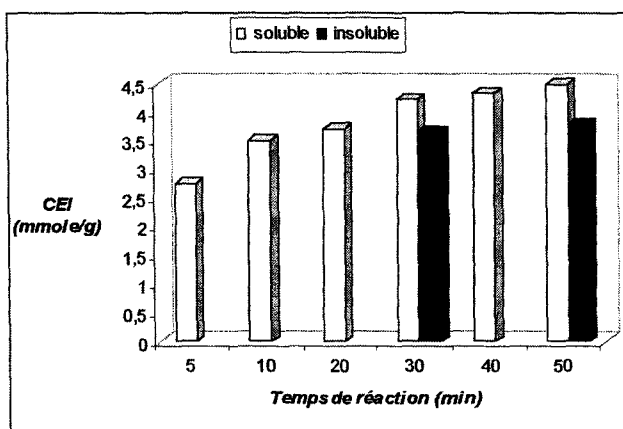
Le dénombrement des sites du polymère aptes à effectuer un échange d'ions par gramme de polymère (CEI) est effectué par un dosage acido-basique direct. Ceci est exprimé en nombre d'équivalents par gramme de polymère.

Le mode opératoire consiste à introduire 100 mg de polymère dans 100 mL d'eau distillée ou dans 100 mL de solution aqueuse de chlorure de sodium à 0,1 M. Le dosage est suivi par potentiométrie en présence de phénolphthaléine. Un exemple de courbe obtenue est donné par le graphique 6. Nous réalisons ce dosage à la fois pour les polymères solubles et insolubles, synthétisés pour différents temps de réaction. Ainsi nous pourrons évaluer l'impact de la durée de réaction sur la CEI.



Graphique 6 : Exemple de dosage d'un PolyCTR-βCD insoluble (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/β CD 10/3/10 170°C 30 min vide).

La présence de sel augmente l'amplitude du saut de pH au niveau de l'équivalence permettant une meilleure précision pour la détermination du nombre de fonctions carboxyliques. En effet le sel atténue l'effet polyélectrolyte par écrantage des groupes ioniques et ainsi la courbe de titration se rapproche de celle d'un acide carboxylique classique.



Graphique 7 : Variation de la CEI en fonction du polymère et du temps de réaction (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/β CD 10/3/10 30 min vide).

Nous constatons premièrement que pour la fraction soluble, la CEI n'est pas proportionnelle au temps de réaction. Elle croit rapidement jusque 30 minutes puis se stabilise pour atteindre 4,4 mmoles/g. Deuxièmement il est difficile de différencier les

polymères solubles des polymères insolubles. En effet ces derniers ne présentent qu'une CEI légèrement inférieure à celles des polymères solubles.

L'explication des moindres CEI dotées aux insolubles est imputable à la différence des taux de réticulation. Ce dernier est plus important dans ces matériaux, les motifs CTR réagissent par leurs deux extrémités réduisant ainsi le nombre de fonctions acides libres, comparé à un polymère soluble de moindre degré d'avancement.

Quant aux polymères solubles, pour des temps de réaction courts, nous avons uniquement des petits oligomères faiblement porteur de motifs CTR, d'où une faible CEI.

Plus la réaction se déroule, plus les CD polysubstituées se regroupent et forment ainsi des oligomères comportant un nombre élevé de motif CTR donc de fonctions carboxyliques résiduelles, générant une valeur de CEI plus importante.

Enfin pour des temps de réaction longs, il n'y a plus d'incorporation de molécules de CTR, ces dernières jouent le rôle de réticulant en réagissant au moins deux fois avec les CD par diestérification. Par conséquent le nombre de fonctions acide libres a tendance à diminuer et la CEI à se stabiliser.

En résumé tout au long de l'avancement de la réaction, nous sommes en présence de deux effets antagonistes, à savoir le greffage du polyacide sur les CD, augmentant le degré de substitution des CD et donc le nombre de fonctions acide, et la réticulation, qui elle consomme les fonctions carboxyliques libres.

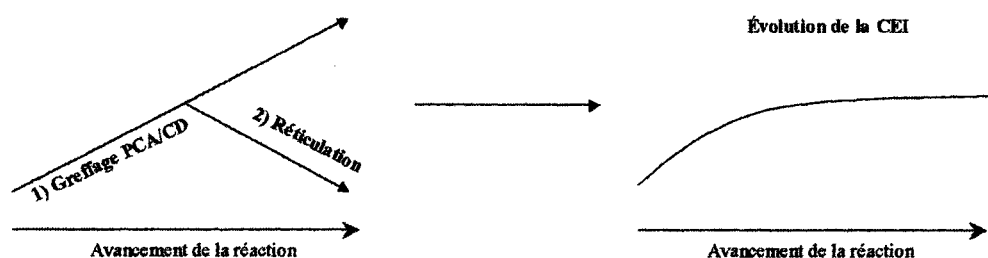


Figure 38 : Représentation schématique des deux effets antagonistes sur l'évolution de la CEI.

Comme il est possible de l'observer sur la figure 38, au départ c'est la fonctionnalisation des CD par les motifs CTR qui l'emporte, par conséquent le nombre de fonctions carboxyliques présentes dans le polymère augmente d'où la croissance de la CEI. Cependant plus nous avançons dans la réaction, plus la substitution des CD progresse pour commencer à atteindre son taux optimal. Comme les motifs CTR sont toujours

actifs (encore deux fonctions carboxyliques libres) et que le temps de réaction croit, le phénomène de réticulation se propage. Etant donné que l'introduction de nouvelles entités CTR est impossible et que la réticulation consomme les fonctions acide présentes, nous assistons alors à la stabilisation de la CEI.

	CEI (mmole/g)
CTR	3,8
BTCA	4,32
PAA	7,4

Tableau 18 : Comparaison de la CEI pour des polymères solubles à base de réticulants différents.

Plus l'agent réticulant possède une fonctionnalité élevée au départ, plus la CEI des polymères solubles est importante. Nous avons par ordre de CEI croissante, le CTR suivi du BTCA et enfin du PAA.

Le BTCA renfermant un nombre initial élevé de fonctions carboxyliques, pourra réagir plus facilement avec la CD pour donner un polymère, tout en gardant un nombre suffisant de fonctions acide libres pour lui assurer une bonne valeur de CEI. Celle ci sera supérieure à celle du CTR. De plus l'étude a été effectuée sur des polymères solubles, par conséquent la température appliquée n'a pas permis d'atteindre de forts taux de réticulation d'où une CEI appréciable.

La CEI exceptionnelle du PAA est le fruit d'une part de la structure même du polyacide et d'autre part comme cela a pu être dit lors de l'étude RMN, le PAA et la CD ne polycondensent pas de manière identique à celle du CTR et du BTCA. Ainsi ils produisent une chaîne de PAA partiellement greffée par des motifs CD, autorisant ainsi un nombre de fonctions carboxyliques résiduelles élevé, d'où la CEI importante.

#### 4.1.2 Etude de l'effet polyélectrolyte et étude conformationnelle

Les polyélectrolytes ont la particularité de posséder une structure différente selon les conditions de travail appliquées. En effet grâce à la présence de groupements ionisables, il est aisé de moduler la conformation par ajustement du pH par exemple. La figure 39 donne un exemple de passage d'une structure repliée en milieux acide et une structure

étendue en milieu basique, conséquence des répulsions électrostatiques entre les fonctions carboxylates ionisées.

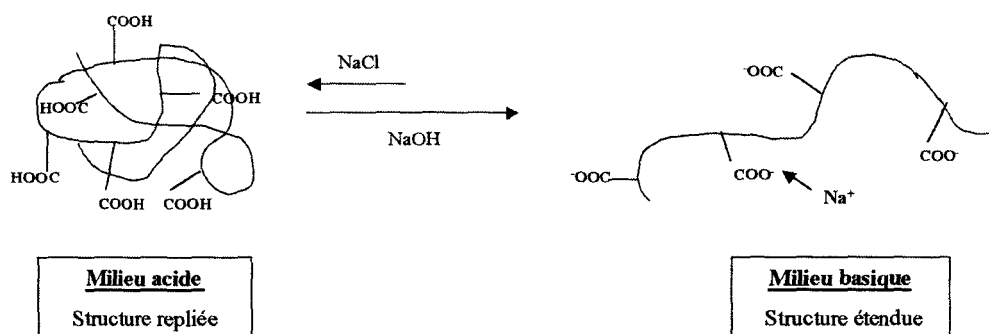


Figure 39 : Représentation schématique des conformations du polymère en fonction du pH.

Autre conséquence de la nature chargée des polyélectrolytes est l'évolution du pK apparent en fonction du taux d'ionisation. Contrairement à un acide carboxylique classique, nous avons lors du dosage acido-basique, l'entrée en compétition des différents groupes carboxylates. Au commencement du dosage, il est aisé d'arracher les protons du polyélectrolyte. Cette déprotonation s'effectue sur des groupes carboxyliques les plus éloignés possibles. Cependant plus le dosage avance, plus il y a de fonctions carboxylates et plus il est difficile d'arracher un proton<sup>B</sup>. (figure 40)

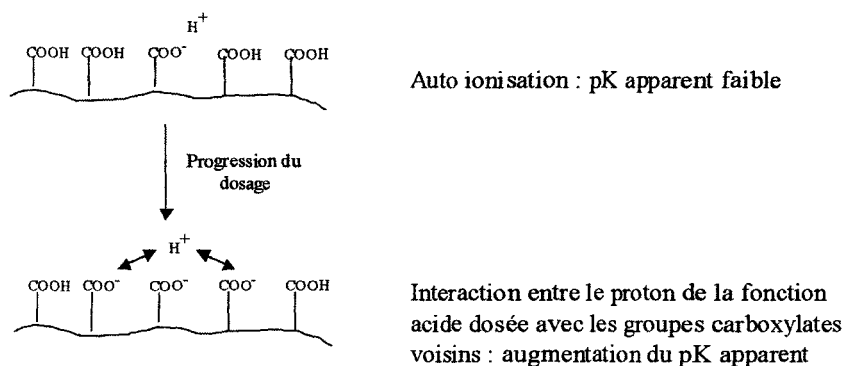


Figure 40 : Représentation schématique de l'arrachement d'un proton lors du dosage acido-basique.

Nous allons à présent tenter d'étudier la conformation en milieux aqueux de nos polymères en fonction de leur degré d'ionisation.

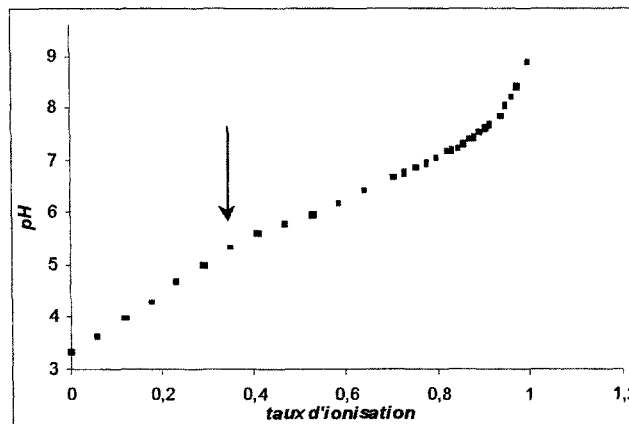
La potentiométrie permet d'accéder aux valeurs de pK apparent et à la zone de transition conformationnelle déterminée par les taux d'ionisation caractéristiques  $\alpha_i$  et  $\alpha_f$  (respectivement taux d'ionisation de début et de fin d'extension de chaîne). La mise en évidence d'une transition entre les conformations repliée-étendue est abordable par la méthode appliquée ci après.

Pour cela 100 mg de polymère sont mis dans 100 mL d'eau distillée ou 100 mL d'une solution de NaCl décimolaire et sont dosés par la soude 0,05M. A partir de la courbe de titration, nous pouvons déduire le taux d'ionisation  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{V_{NaOHajouté}}{V_{éq}} + \left[ \frac{V_{NaOHajouté} + V_{solution}}{[NaOH] * V_{éq}} \right] * [[H_3O^+] - [OH^-]]$$

avec les volumes exprimés en mL,  $[H_3O^+] = 10^{-pH}$  et  $[OH^-] = K_w/[H_3O^+]$ .

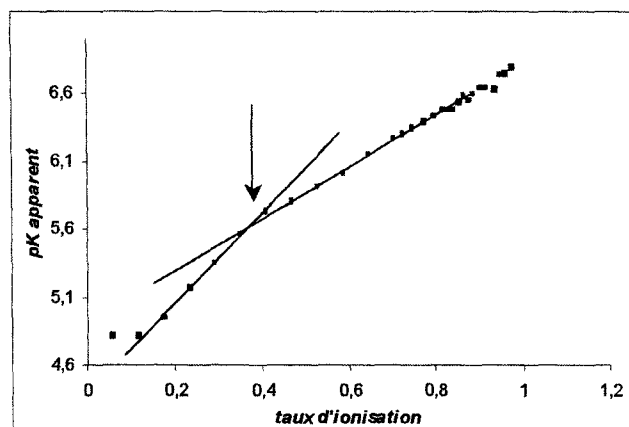
Nous traçons ensuite le pH en fonction  $\alpha$ .



Graphique 8 : Exemple de courbe  $pH=f(\alpha)$  pour le polymère soluble synthétisé à 30 min.

Nous constatons une légère variation de la pente pour  $\alpha=0,3$ . Au départ (pH acide) le dosage s'effectue sur la partie repliée puisque les groupements acides prédominent. Mais au fur et à mesure que le pH augmente, les répulsions électrostatiques entre les carboxyles ionisés rentrent en compétition quant elles ne sont plus négligeables, les chaînes commencent à s'étendre (dosage de la forme étendue) et le sont totalement à haut pH.

La seconde étape consiste à suivre les variations du pK apparent en fonction du taux d'ionisation.



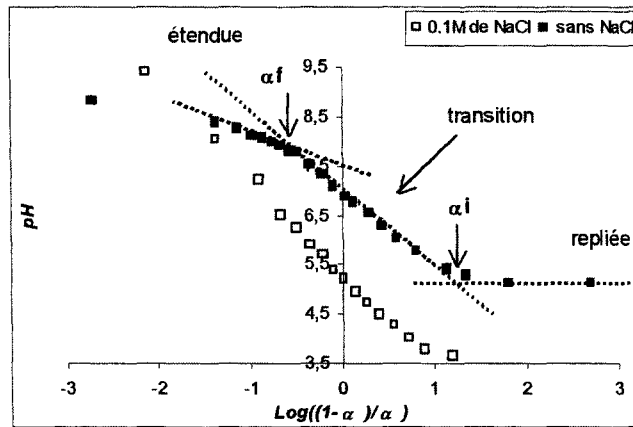
Graphique 9 : Exemple de courbe  $pK_{\text{apparent}} = f(\alpha)$  pour le polymère soluble synthétisé à 30 min.

Le pK apparent est donné par la relation :  $pK_{\text{apparent}} = pH - \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ . Par extrapolation le pK apparent à ionisation nulle peut être déterminé. Nous observons également l'apparition d'une bosse.

Plus le dosage progresse, plus nous allons vers la forme étendue du polyélectrolyte. Cette transition de structure repliée/étendue va faire que les groupes ionisés seront plus éloignés les uns des autres. Par conséquent les interactions entre les protons des fonctions acides et les groupes carboxylates voisins sont moins importantes, d'où l'arrachement des protons sera facilité et la modification de la pente de la courbe du pK apparent en fonction de  $\alpha$ .

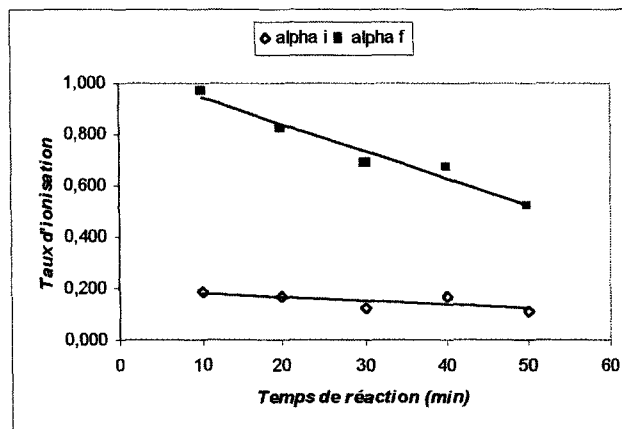
La troisième étape est de tracer les courbes dites d'Henderson-Hasselbach<sup>14</sup>, dont l'expression adaptée au cas des polyélectrolytes par Katchalsky suit la loi :

$pH = pK_{0,5} - m \log\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$  avec  $pK_{0,5}$  la constante de dissociation à  $\alpha=0,5$  et  $m$  le paramètre polyélectrolyte.



Graphique 10 : Exemple de courbe d'Henderson-Hasselbalch obtenu dans le cas d'un polyCTR-βCD insoluble synthétisé à 30 min.

Les cassures de ces courbes nous donnent les valeurs de  $\alpha_i$  (taux d'ionisation du polymère lorsque celui-ci commence à s'étendre) et  $\alpha_f$  (taux d'ionisation du polymère lorsqu'il est totalement étendu).



Graphique 11 : Variations des taux d'ionisation  $\alpha_i$  et  $\alpha_f$  en fonction du temps de réaction.

Grâce au graphique 11, nous pouvons constater que la durée du traitement thermique n'a pas les mêmes répercussions sur les taux d'ionisations initiaux et finaux. En effet ce dernier est plus affecté, puisque plus le temps de réaction augmente, plus il diminue. Quant à  $\alpha_i$ , il est quasiment stable sur toute la gamme de temps appliqués et est égal à 0,2.

Pour des temps de réaction élevés, nous synthétisons majoritairement des polymères solubles à haut degré de polymérisation donc possédant une structure réticulée.



Par conséquent il reste qu'un nombre restreint de fonctions carboxyliques libres non consommées par la réticulation. Il est alors aisé de transformer ces dernières en ions carboxylates. Nous nous retrouvons très vite en présence de répulsions électrostatiques, qui vont faire passer plus vite le polymère de sa forme repliée à sa forme étendue, d'où une diminution de  $\alpha_f$  avec l'augmentation du temps de réaction.

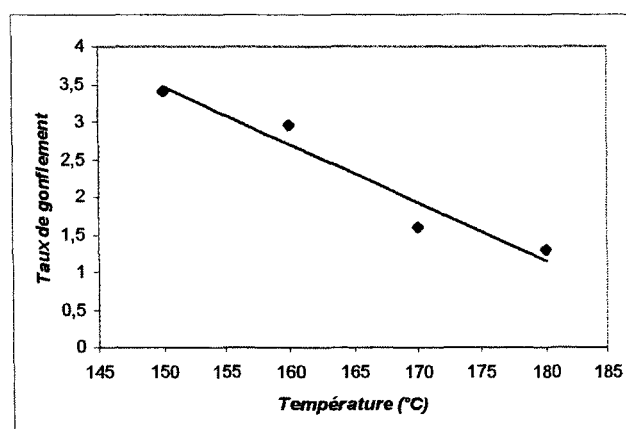
	$\alpha_i$	$\alpha_f$
Sans sel	0,151	0,737
Avec sel	0,185	0,928

Tableau 19 : Effet du sel sur les valeurs de  $\alpha_i$  et  $\alpha_f$  pour un polymère soluble synthétisé à 30 minutes.

Les valeurs de  $\alpha_i$  et  $\alpha_f$  sont supérieures en présence de sel, l'effet d'écran généré par l'addition de sel fait qu'il faut davantage ioniser les groupes pour étendre les chaînes.

#### 4.2 Taux de gonflement des polymères insolubles

Le taux de gonflement est défini par le rapport  $\frac{V_f}{V_i}$  avec  $V_i$  le volume initialement occupé par 0,5 g de polymère insoluble et  $V_f$  le volume atteint à l'équilibre (au bout d'une heure) par ce même polymère, après l'addition de 10 mL d'eau.



Graphique 12 : Variation du taux de gonflement en fonction de la température de réaction (insoluble CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/β CD 10/3/10 30 min vide).

Le graphique 12 décrit la décroissance du taux de gonflement qui s'accroît plus la température de réaction appliquée est élevée.

Dans des conditions opératoires poussées (temps et température élevés), comme nous avons pu le voir lors des diverses synthèses, le degré d'avancement de la polycondensation est élevé, par conséquent la réaction produit majoritairement des matériaux fortement réticulés donc peu gonflants.

Toutefois, nous pouvons observer que le polymère peut tripler son volume en présence d'eau, lorsqu'il est synthétisé à 150°C. La bonne affinité entre nos polymères et l'eau permet aux matériaux de posséder les propriétés des hydrogels.

#### 4.3 Mesure de la masse moléculaire par viscosimétrie capillaire

Selon les paramètres réactionnels appliqués, le degré de polymérisation des polymères diffère. Plus nous aurons des conditions poussées, plus le taux de réticulation sera élevé. C'est ce que nous proposons de vérifier par l'étude viscosimétrique des polymères solubles réalisés sous vide ou sous air, à différentes concentrations d'agent réticulant, à différents temps de réaction et enfin à partir d'agents réticulants de fonctionnalité différente.

Pour cela nous préparons une solution aqueuse du polymère soluble étudié à raison de 0,02 g/cm<sup>3</sup>. Nous mesurons le temps d'écoulement (t) pour différentes dilutions de la solution précédente. En connaissant le temps d'écoulement du solvant pur (t<sub>0</sub>), il est possible de calculer pour chaque solution la viscosité spécifique (η), égale à :

$$\eta = \frac{t-t_0}{t_0 \cdot C}$$

Enfin nous traçons la viscosité spécifique en fonction de la concentration en polymère.

Pour une macromolécule non chargée, la courbe est du type a (figure 41). Plus nous diluons la solution, plus la viscosité spécifique diminue. Par extrapolation à concentration nulle, il est possible de déterminer la viscosité intrinsèque. Cependant un polyélectrolyte n'adopte pas le même comportement, comme nous pouvons le remarquer sur la figure 41, par le tracé b.

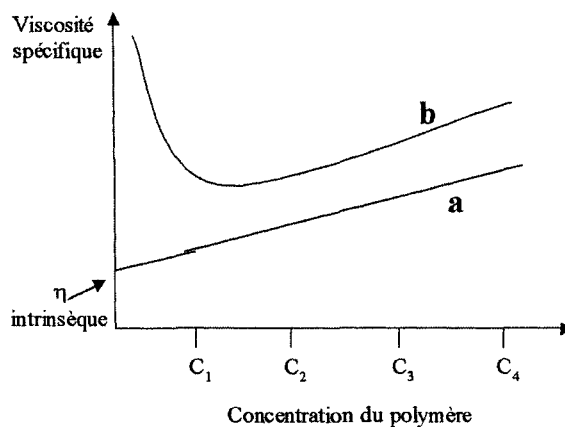
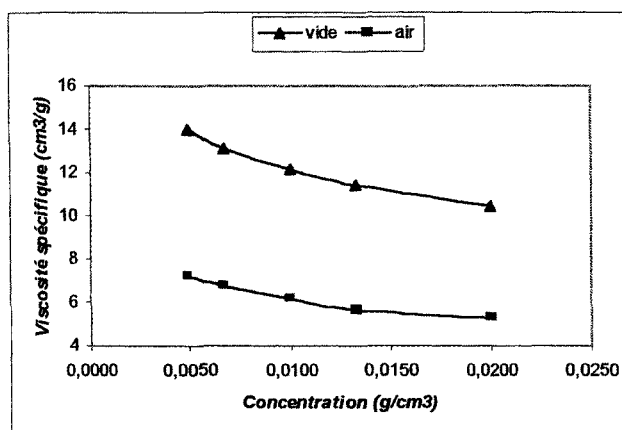


Figure 41 : Représentation schématique de l'évolution de la viscosité pour une macromolécule non chargée et un polyélectrolyte.

En effet pour les faibles concentrations, la viscosité spécifique augmente très rapidement et rend ainsi impossible la détermination de la viscosité intrinsèque.

L'explication de ce phénomène est le fruit des interactions électrostatiques entre les groupements ionisés du polyélectrolyte. A forte concentration, nous avons majoritairement des interactions interchaînes entre les groupes carboxylates. L'éloignement des chaînes entre elles suffit à diminuer la répulsion sans agir sur la conformation du polymère. Tandis qu'à faible concentration, les interactions sont du type intrachaîne. Par conséquent le seul moyen que possède la macromolécule pour combattre la répulsion entre deux groupes carboxylates voisins, est d'étendre ses chaînes. Elle passe alors d'une structure repliée à une structure étendue et ainsi la viscosité spécifique augmente au lieu de diminuer.

#### 4.3.1 Influence du vide



Graphique 13 : Polymère soluble CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ / $\beta$  CD 12/3/10 140°C 30 min.

Tout d'abord les deux courbes présentent une viscosité spécifique augmentant avec la diminution de la concentration en polymère. Ce phénomène confirme que nos polymères sont des polyélectrolytes.

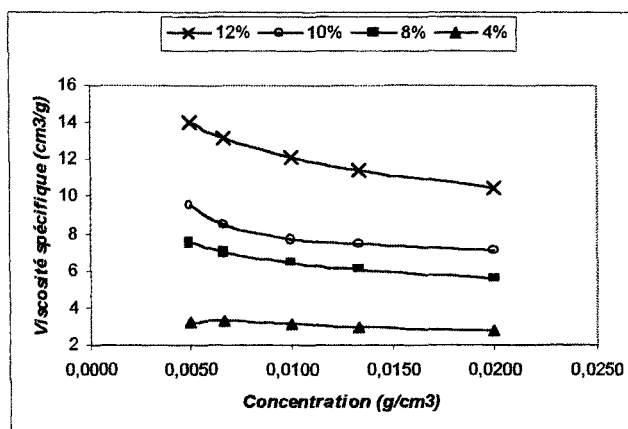
Nous avons essayé de contrecarrer cet effet premièrement par l'ajout de chlorure de sodium molaire et deuxièmement par un ajustement à un pH très bas (1,3) à chaque dilution. Ces deux techniques ont pour but de diminuer les interactions entre les groupes ionisés. Cependant l'ajout de sel n'a pas masqué l'effet polyélectrolyte. Quant au travail en milieu acide, il améliore davantage l'allure des tracés mais il est peu pratique (modification du volume, contamination de la solution...). Par conséquent nous avons décidé de travailler dans l'eau.

Du graphique 13, il découle premièrement que ce soit sous vide ou sous air, dans les deux cas l'effet polyélectrolyte est présent. Deuxièmement le fait d'opérer la synthèse sous vide octroie une augmentation de la viscosité spécifique, qui voit sa valeur multipliée par un facteur deux, comparée à celle sous air.

En présence du vide, l'équilibre de la polycondensation est déplacé vers la formation d'esters. De ce fait la réaction sera plus étendue avec des degrés d'avancement élevés, aboutissant à un polymère soluble de haut degré de polymérisation. La structure du copolymère sous vide est vraisemblablement constituée d'enchaînements d'entités CD fortement substituées, formant ainsi un réseau tridimensionnel plus étendu que dans le cas d'une synthèse sous atmosphère, d'où une viscosité spécifique élevée.

#### 4.3.2 Influence de la quantité d'agent réticulant

L'objectif de cette expérience est d'étudier l'influence de la proportion en agent réticulant sur le taux de réticulation du copolymère.



Graphique 14 : Polymère soluble CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/β CD X<sub>3</sub>/10 140°C 25 min vide.

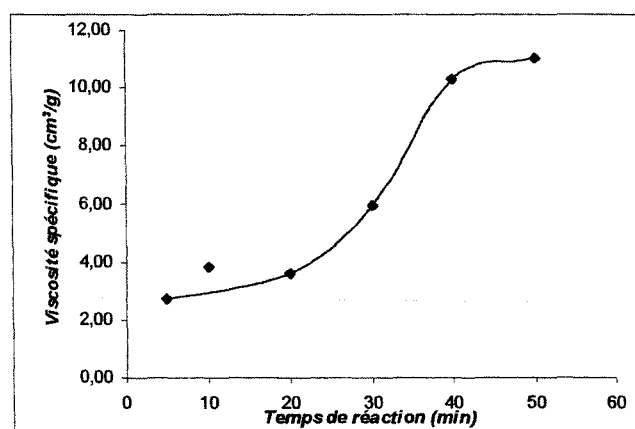
Nous constatons que plus il y a d'agent réticulant présent, plus la viscosité augmente. Par exemple le fait de tripler la proportion en CTR, multiplie la viscosité spécifique par 7. En effet nous passons d'une viscosité de 3 à 14 cm<sup>3</sup>/g pour respectivement 4 et 12% de CTR.

Pour des faibles taux en agent réticulant, ce dernier est en défaut par rapport à la CD, par conséquent nous aboutirons à la formation d'oligomères constitués d'enchaînement de CD très peu substituées par des motifs CTR.

Plus le taux en CTR augmente, d'une part plus la taille du copolymère s'agrandira car de nouvelles entités CD pourront continuer l'enchaînement et ainsi augmenter la masse molaire et donc la viscosité. D'autre part les taux les plus élevés en CTR produisent majoritairement des polymères à haut degré de polymérisation, comportant des entités de CD très polysubstituées d'où un réseau dense et une viscosité importante.

#### 4.3.3 Influence du temps de réaction

Pour cette manipulation, nous n'avons pas réalisé pour chaque polymère, l'étude de la viscosité spécifique en fonction de la concentration mais nous avons fixé la concentration en polymère à 1.10<sup>-2</sup> g/cm<sup>3</sup> et avons relevé la viscosité. Enfin nous avons tracé l'évolution de cette dernière en fonction du temps de réaction.



Graphique 15 : Polymère soluble CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/β CD 10/3/10 140°C vide et [polymère]=1.10<sup>-3</sup> g/cm<sup>3</sup>.

L'évolution de la viscosité spécifique en fonction du temps de réaction se décompose en trois stades. Pour des temps inférieurs à 20 minutes et supérieurs à 40 minutes, nous constatons une stabilisation de la viscosité, par contre dans la zone intermédiaire, elle augmente très rapidement. Nous passons d'une viscosité de 3 à 10 cm<sup>3</sup>/g pour 20 et 40 minutes de réaction.

Au départ la polycondensation ne génère que des CD substituées par des motifs CTR, des dimères ou trimères, de faible masse molaire et de faible viscosité.

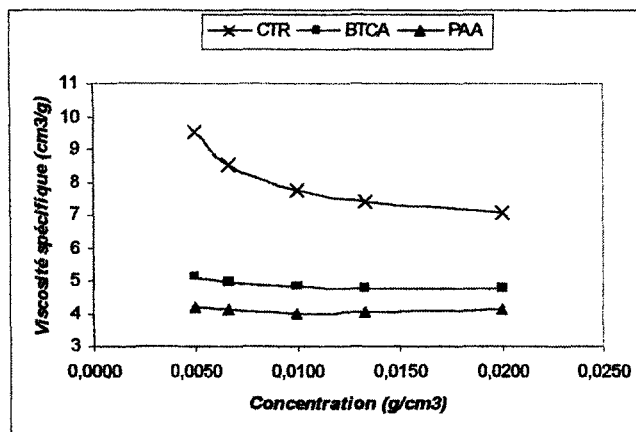
A partir de 20 minutes, le polymère se développe, d'où l'augmentation de la viscosité spécifique entre 20 et 40 minutes de réaction. Nous observons enfin une stabilisation de la viscosité pour des temps supérieurs à 40 minutes.

L'explication de ce phénomène vient de l'existence d'une masse molaire limite, correspondant au stade où les polymères solubles vont devenir insolubles si nous laissons la réaction se propager.

En fait à 40 minutes, la majorité des polymères solubles présents possèdent d'une part une structure très réticulée et d'autre part une masse molaire juste inférieure à la masse critique. Par conséquent la viscosité est très élevée et se stabilise.

En conclusion, la viscosimétrie permet de suivre le développement de la chaîne polymère au fil du temps de réaction, jusqu'à ce que celle-ci atteigne son « point de gel » et devienne insoluble.

#### 4.3.4 Influence du type d'agent réticulant



Graphique 16 : Polymère soluble CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\beta\text{CD}$  10/3/10 140°C 25 min vide, Polymère soluble PAA/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\beta\text{CD}$  10/3/10 140°C 25 min vide, Polymère soluble BTCA/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\beta\text{CD}$  10/3/10 140°C 20 min vide.

Nous remarquons que plus l'agent réticulant est doté d'un nombre important de fonctions carboxyliques, plus la viscosité spécifique du copolymère est faible. De plus l'écart entre les courbes n'est pas proportionnel à la fonctionnalité. En effet l'amplitude est très prononcée quand nous passons du CTR au BTCA, la viscosité est divisée par deux, tandis que la différence entre le BTCA et le PAA n'est que de l'ordre de 1 cm<sup>3</sup>/g.

La chose surprenante qui ressort de cette étude est le fait que le polyacide donné pour le moins réactif, produit la viscosité la plus élevée. En fait sa moindre réactivité, nous permet de synthétiser des polymères solubles de haut degré de polymérisation et de masse molaire très proche de celle limite.

Alors qu'avec le BTCA dans les mêmes conditions opératoires, il est impossible d'obtenir un tel matériau. En effet si nous nous référons à la partie synthèse, nous avons pu remarquer que le BTCA procurait même à 140°C, une majorité de polymères insolubles, du fait de sa grande réactivité. Par conséquent la fraction soluble ne renferme uniquement un nombre infime de composés tels que des molécules de CD polysubstituées ou des dimères. Ceux ci ne participent que faiblement à l'élévation de la viscosité.

Quant au polyPAA- $\beta\text{CD}$  comme nous avons pu le formuler précédemment, il consiste au greffage d'unités CD sur la chaîne de PAA. Par conséquent l'absence de réticulation proprement dite, induit une viscosité très basse. Néanmoins nous pouvons nous demander pourquoi elle est de l'ordre de 4 cm<sup>3</sup>/g bien que la PAA brut soit un

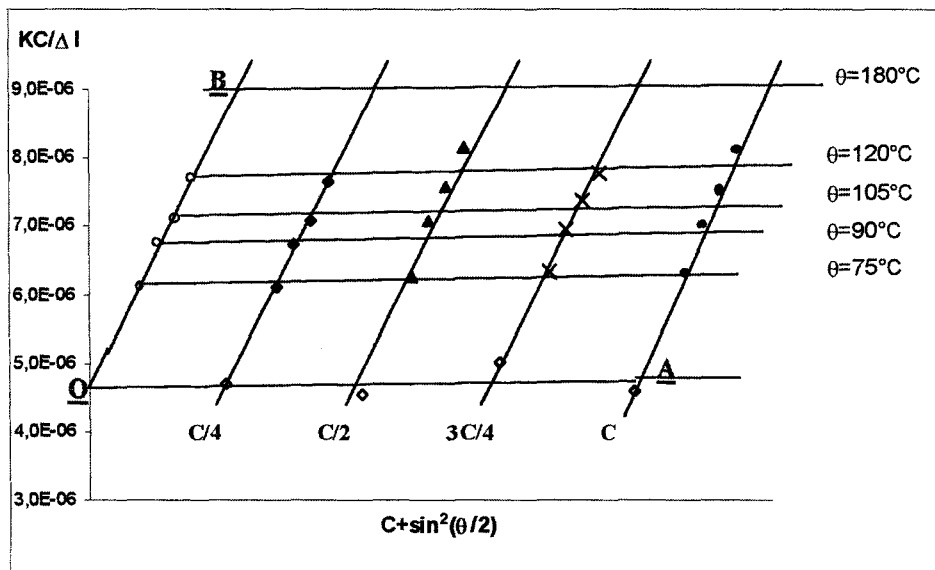
polymère. En fait le PAA employé pour la synthèse, n'a qu'une masse molaire  $\overline{M}_w$  de l'ordre de 2000g/mol. Nous avons également réalisé son analyse par viscosimétrie capillaire, qui a mis en évidence que la viscosité du PAA brut ne dépassait pas les 2 cm<sup>3</sup>/g et explique ainsi pourquoi le polyPAA-βCD donne une si faible valeur.

#### 4.4 Mesure de la masse moléculaire par Diffusion de la Lumière (DDL)<sup>15</sup>

L'étude par DDL a été réalisée sur une gamme de polymères solubles synthétisés pour différents temps de réaction, afin de quantifier l'influence de la durée du traitement thermique sur la masse molaire du copolymère.

Les solutions ont été préparées dans une solution aqueuse de NaNO<sub>3</sub> à 0,1 N. La concentration en polymère est ajustée de sorte que la solution diffuse de 3 à 5 fois plus que le solvant. Les polymères utilisés sont à base du mélange ternaire CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/β CD de proportion 10/3/10 et synthétisés à 140°C sous vide pendant un temps déterminé.

Le diagramme de ZIMM est tracé pour chaque polymère. Ceci consiste à reporter le rapport  $\frac{K * C}{\Delta I}$  en fonction de  $(C + \sin^2 \frac{\theta}{2})$  pour différents angles et pour différentes concentrations de la solution de polymère.

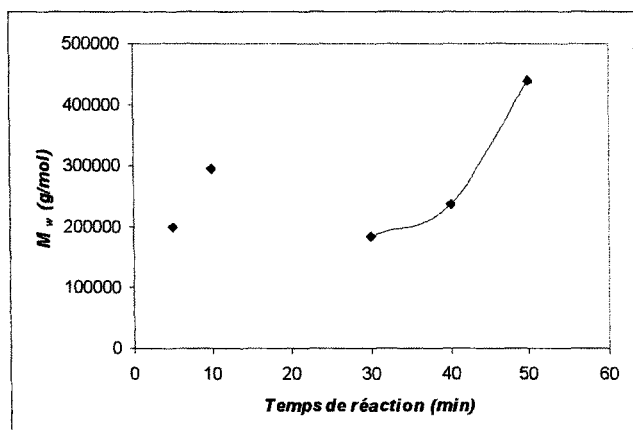


Graphique 17 : Diagramme de ZIMM d'un PolyCTR-βCD synthétisé à 40 minutes.



A partir de ce graphique, il est possible de déterminer la masse molaire en poids  $\overline{M}_w$ , le rayon de giration  $R_g$  et le second coefficient du viriel  $A_2$ .

En effet au point O, nous obtenons  $\frac{1}{\overline{M}_w}$ , la pente de la droite OB nous donne  $R_g$  et celle de la droite OA nous donne  $2A_2$ .



Temps de réaction (min)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$R_g$ (nm)
50	439 433	76,7
40	238 050	73,6
30	183 833	88,3
10	295 100	113,8
5	199 700	87,6

Figure 42 : Variation de  $\overline{M}_w$  et de  $R_g$  en fonction du temps de réaction.

Deux caractéristiques ressortent du graphique de la figure 42. Le premier est relatif aux masses molaires élevées pour les faibles temps de réaction et le deuxième est l'évolution exponentielle de  $\overline{M}_w$  quand le temps augmente. En effet nous passons d'une masse molaire de l'ordre de 200000 à 450000 g/mol pour une réaction de 30 et 50 minutes.

Pour des temps de réactions croissants, nous favorisons le déplacement de l'équilibre de la polycondensation vers la formation d'esters, par conséquent la formation d'un réseau tridimensionnel de plus en plus dense.

Nous pouvons également remarquer que l'amplitude de la courbe est très importante entre 40 et 50 minutes. Dans cet intervalle, le degré d'avancement est tel que les macromolécules se situent juste à la frontière du point de gélification, donnant des polymères solubles de haut degré de polymérisation, d'où l'obtention de masses molaires proches de 500000 g/mol.

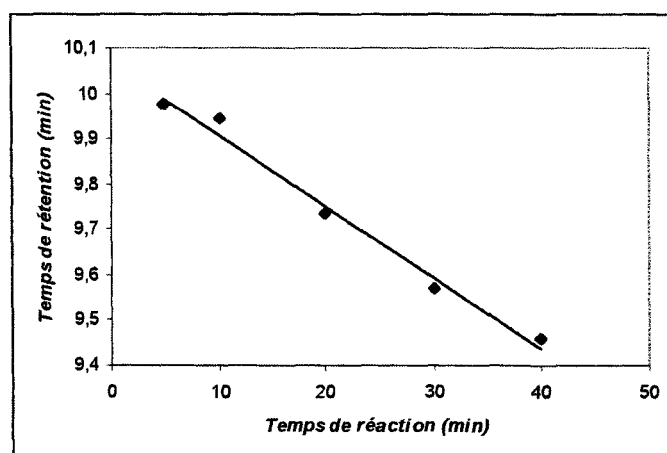
Quant à l'obtention des masses anormalement élevées pour les faibles temps de réaction, elle résulte de la formation d'aggrégats entre les diverses entités présentes dans le milieu, telles que des CD greffées, des dimères et des trimères. En effet ces derniers à

eux seuls ne peuvent atteindre des masses aussi importantes. De plus l'étude des  $R_g$  met également en évidence des valeurs élevées pour les polymères synthétisés à 5 et 10 minutes. Ce phénomène est synonyme d'une structure dense d'où la confirmation de la création d'aggrégats. Un très important travail a été effectué afin de résoudre ce problème et de définir des conditions opératoires idéales, sans aboutir aux résultats attendus.

#### 4.5 Chromatographie par perméation de gel (GPC)

L'objectif de cette expérience est d'analyser la série de polymères solubles synthétisés pour différents temps de réaction et étudiés précédemment par DDL, afin de suivre l'évolution de leur structure en fonction de la durée du traitement thermique.

Pour les mesures nous utilisons une solution tamponnée de  $\text{NaNO}_3$  0,2 M et  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,01 M, le polymère (CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ / $\beta$  CD 10/3/10 140°C vide) dissous à 0,5% (w/v).



Graphique 18 : Evolution du temps de rétention en fonction du temps de réaction pour les PolyCTR- $\beta$ CD.

D'après le graphique 18, nous pouvons constater que le temps de rétention évolue linéairement avec le temps de réaction. Plus la polycondensation est réalisée pour des traitements prolongés, plus le temps de rétention décroît, il passe de 10 à 9,4 minutes pour 5 et 40 minutes de réaction. Etant donné que ce dernier est directement relié à la masse molaire, ceci est synonyme que les masses molaires des polymères sont d'autant plus importantes que la réaction est opérée pour des temps longs. Ceci vient confirmer les résultats obtenus précédemment par les autres méthodes de caractérisation.

Des échantillons standards de copolymères à base de polyéthylène glycol et de polyéthylène oxyde, ont été également analysés afin de réaliser une droite étalon, traçant les variations du temps de rétention en fonction de la masse molaire.

La comparaison des temps de rétention de nos échantillons par rapport à cette droite, ne nous a pas permis de quantifier la masse molaire. En effet à titre d'exemple, pour le polymère à 40 minutes, la masse molaire obtenue est de l'ordre de 8738 g/mol, ce qui n'est pas réaliste pour ce type de copolymère.

L'explication pourrait venir du choix des polymères pour la calibration qui n'interagissent pas de la même manière avec les colonnes séparatives que nos polymères.

Un essai (chez Polymer Laboratories Ltd) réalisé sur GPC couplée à une DDL et utilisant comme composés de référence des polysaccharides (Pullulan  $\overline{M}_w = 112000$  g/mol), a permis de calculer une  $\overline{M}_w$  de 75150 g/mol pour un PolyCTR- $\beta$ CD synthétisé à 15 minutes.

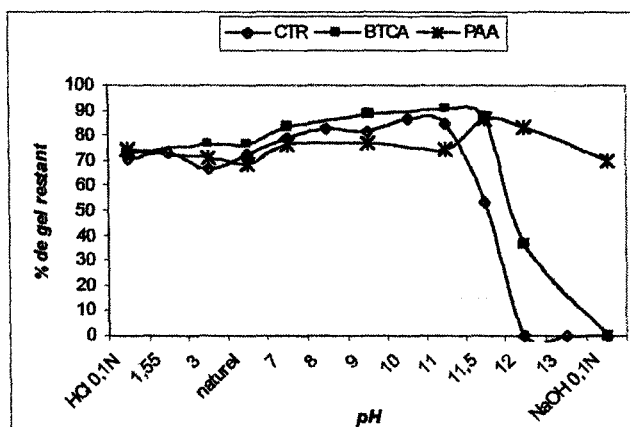
Ce résultat est d'une part plus probant et est en accord avec les valeurs trouvées en DDL pour les polymères de 30 à 50 minutes de réaction.

#### 4.6 Etude de la compatibilité avec les solvants des polymères insolubles

Cette étude a pour objectif de vérifier la résistance des polymères insolubles d'une part vis à vis du pH et d'autre part confrontés à différents solvants organiques.

##### 4.6.1 Résistance au pH dans l'eau

100 mg de gel sont mis en solution dans 25 mL d'eau distillée et agités sur banc vibrant pendant 28 heures. Le pH est ajusté par l'acide chlorhydrique ou l'hydroxyde de sodium décimolaire, au départ pour atteindre le pH désiré et régulièrement tout au long de l'expérience pour vérification et rectification. La masse du polymère est mesurée après filtration (fritté de porosité 3) et séchage (une nuit à 70°C).



Graphique 19 : Résistance des PolyPCA-βCD insolubles en fonction du pH (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/β CD 10/3/10 162°C 30 min vide BTCA/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/β CD 10/3/10 140°C 30 min vide PAA/NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>/β CD 10/3/10 170°C 30 min vide).

D'après le graphique 19, nous constatons que pour la gamme de pH compris entre 1 et 11, les polymères issus des divers polyacides adoptent le même comportement. En effet ces pH ne semblent pas induire de dégradations puisque la masse reste constante. Néanmoins plus le pH devient basique, plus les différences de comportement apparaissent. Les premiers à être affectés, sont les polymères à base de CTR, qui voient un début de dégradation de l'ordre de 20% pour un pH de 11,5. Alors que les deux autres sont toujours stables. Une augmentation d'une demi unité de pH produit d'une part la solubilisation du polyCTR-βCD et d'autre part le polyBTCA-βCD subit le même sort que le polyCTR-βCD à pH 11,5, à savoir que sa solubilisation est initiée, une perte de l'ordre de 40% est observable. Enfin pour l'expérience dans la soude 0,1 N, un seul gel, le polyPAA-βCD y résiste, il n'est pourvu d'aucune perte de masse appréciable.

En résumé les PolyPCA-CD sont stables à pH acide mais solubles pour un pH supérieur à 12.

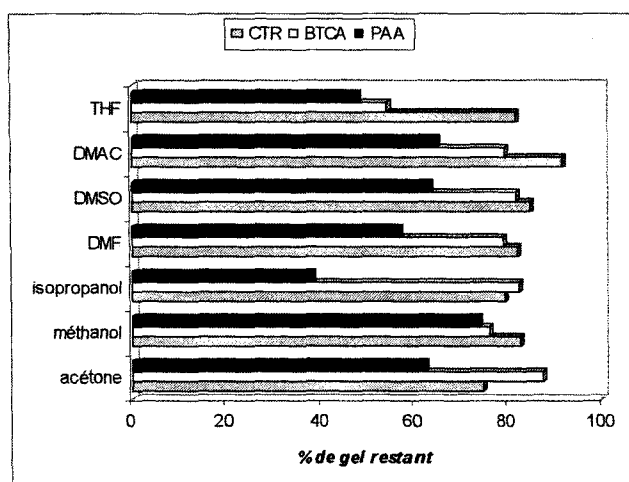
Les pertes de masses de l'ordre de 10 à 20% pour la gamme de pH compris entre 1 et 11,5 et notamment pour le pH naturel, s'expliquent par le fait que les lavages n'ont pas été assez poussés pour permettre l'élimination totale des réactifs qui n'ont pas réagi. Etant donné que les polymères se présentant sous la forme d'un réseau tridimensionnel, la séparation des réactifs initiaux du polymère n'est pas facilitée.

La fonctionnalité de l'agent réticulant joue un rôle important sur la capacité du polymère à résister à l'hydrolyse. Moins l'acide comporte de fonctions acides, plus la perte

de masse en milieu alcalin est importante. Le BTCA étant plus réactif, la réticulation est alors plus étendue et autorise une stabilité du polyBTCA- $\beta$ CD plus élevée que pour le polyCTR- $\beta$ CD. Quant au polyPAA- $\beta$ CD, le fait qu'il soit très peu affecté par la nature du milieu, sous entend que l'hypothèse d'une chaîne de PAA greffée partiellement par des motifs CD, à la place d'un réel copolymère PAA/CD, est confirmée. Puisque d'une part le PAA seul possède une résistance en milieu basique et d'autre part la très faible perte de masse dans la soude, est imputable à la destruction des liaisons entre la CD et le PAA. Ces dernières étant minoritaires, aucune variation notable de la masse n'est à signaler.

#### 4.6.2 Résistance aux solvants organiques

La tenue de ces gels insolubles est également testée vis à vis de divers solvants organiques. La manipulation consiste à introduire 50 mg de polymère dans 20 mL de solvant et à mettre sous agitation pendant 24 heures, la masse de polymère restante est déterminée après filtration (fritté de porosité 3) et séchage (une nuit à 70°C).



Graphique 20 : Résistance des PolyPCA- $\beta$ Cd insolubles en fonction du solvant organique  
(CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\beta$  CD 10/3/10 162°C 30 min vide BTCA/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\beta$  CD 10/3/10 140°C 30 min vide  
PAA/ $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\beta$  CD 10/3/10 170°C 30 min vide).

Le comportement des polymères est ici semblable, aucune grande différence n'est observable. Toutefois le solvant affecte davantage les macromolécules issues de polyacides de plus grande fonctionnalité puisqu'il s'agit du copolymère PAA/CD qui donne les plus

mauvais résultats. Néanmoins les polymères résistent convenablement à la plupart des solvants. Nous retrouvons la perte de 10 à 20% relative au manque d'un lavage poussé.

#### 4.6.3 Détermination de la solubilité d'un polymère soluble dans l'eau.

L'expérimentation consiste à température ambiante, à ajouter dans 1 mL d'eau distillée, des petites quantités de polymère soluble synthétisé à base de CTR (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/β CD 10/3/10 140°C 30 min vide), de l'ordre de 0,5 grammes, de les dissoudre par passage à l'agitateur vortex et ainsi de suite jusqu'à non dissolution.

Nous avons réussi à solubiliser un gramme de polymère dans 1 mL d'eau distillée. Néanmoins, nous n'étions toujours pas à saturation, mais comme le milieu se présentait sous une forme très visqueuse empêchant l'agitation vigoureuse du mélange, nous avons dû stopper l'expérience.

Ainsi la présence des fonctions carboxyliques dans la structure de la CD polymérisée, autorise une solubilisation exceptionnelle supérieure à 1g/mL. Rappelons à titre d'exemple que la β CD native ne se dissout à 25°C qu'à 18g/L. Nous avons par conséquent une amélioration d'au moins d'un facteur 50 de la solubilité.

## V CONCLUSION

Les diverses techniques employées nous ont permis de caractériser les polymères issus de la polycondensation entre les CD et les acides polyfonctionnels et de voir que nous pouvons obtenir toute une gamme de polymères de structure variée, selon la nature de la CD ou de l'agent réticulant et selon les paramètres réactionnels appliqués.

Chaque méthode de caractérisation a abouti aux mêmes conclusions et se sont révélées complémentaire pour la détermination de la structure des polymères. Il est à noter toutefois que nous avons dû faire face quelquefois à des incompatibilités entre les supports et les conditions de réalisation des techniques d'analyse.

En effet, la nature polyélectrolyte des polymères a été la source principale des obstacles rencontrés. L'étude par viscosimétrie capillaire n'a pu aboutir à la détermination

des différentes constantes et s'est contentée de nous fournir une comparaison relative de la viscosité des polymères en fonction de la variation des paramètres réactionnels.

Il en est de même pour le dosage de la CD, que ce soit par la PP ou le BT, où les interactions électrostatiques entre les polymères et les réactifs ont pu fausser un tant soit peu les résultats en sous estimant la quantité réelle de CD introduite dans le copolymère.

Enfin la spectrométrie de masse MALDI, technique pourtant largement développée pour déterminer la structure de grosses molécules (protéines), n'a pas atteint son objectif. En effet il ne nous a pas été possible de détecter des masses molaires élevées.

Cependant les diverses caractérisations ont mis en évidence que la polycondensation se déroule selon différentes phases. Dans un premier temps, des molécules de CD polysubstituées par des motifs CTR, sont générées ainsi que des dimères et trimères de CD natives. Par la suite, ces derniers continuent à croître pour atteindre un degré de réticulation critique qui fait basculer le polymère d'une forme hydrosoluble à insoluble. Par un bon contrôle de l'avancement de la réaction, il est possible d'obtenir des polymères solubles de masses molaires variables. Le point de gel d'un polymère est observé pour une masse atteignant 500000 g/mol (DDL).

Quant aux polymères insolubles, leur réseau tridimensionnel dense, ainsi que le nombre de fonctions carboxyliques présentes, procurent une capacité à gonfler dans l'eau, telle qu'ils puissent être considérés comme des hydrogels.

Selon la fonctionnalité du PCA utilisé, la structure finale du polymère se voit modulée. En effet un triacide est capable de produire des polymères solubles et insolubles de faible ou forte masse molaire. Tandis qu'un tétraacide donnera préférentiellement des polymères insolubles à haut degré de polymérisation.

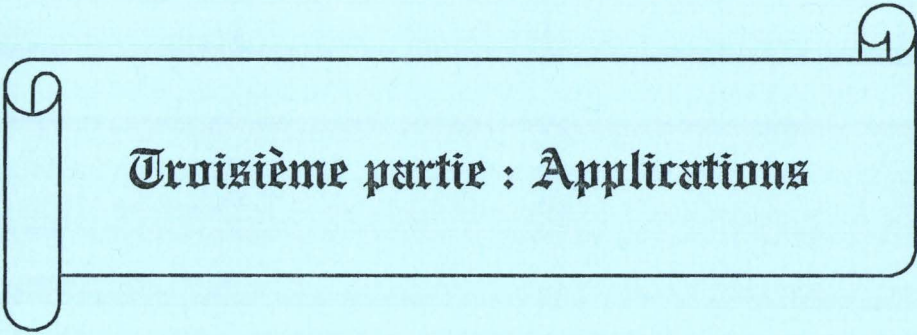
Les études par RMN et par viscosimétrie capillaire, ainsi que le dosage de la CD, ont démontré que la polycondensation entre les CD et le PAA n'était pas une réticulation proprement dite (comme le BTCA ou le CTR), où la CD est introduite au sein d'un réseau, mais plutôt un greffage d'unités CD en tant que motifs pendants sur la chaîne préexistante de PAA.

- 1 Yang C.Q. Wang X. Formation of cyclic anhydride intermediates and esterification of cotton cellulose by multifunctional carboxylic acids : An infrared spectroscopy study. *Textile Res.J.* 66 (9) p.595-603 1996
- 2 E. Renard A. Deratani G. Volet B. Sébille, Preparation and characterization of water soluble high molecular weight  $\beta$  cyclodextrin-epichlorhydrin polymers. *Eur.Polym.J.* 33(1) p.49-57 1997
- 3 S.Bertini G. Crini A.M. Naggi B. Suardi G. Torri C. Vecchi L. Janus B. Martel M. Morcellet, Insoluble polymers with high amounts of  $\beta$  cyclodextrin : characterization and adsorption capacity. *Proceedings of the Ninth Int.Symp. on cyclodextrins* p.175-178 Kluwer Academic Publishers 1998
- 4 E. Renard G. Barnathan A. Deratani B. Sébille, Polycondensation of cyclodextrin with epichlorhydrin. Influence of reaction conditions on the polymer structure. *Macromol.Symp.* 122 p.229-234 1997
- 5 Welch C.M Tetracarboxylic acids as formaldehyde-free durable press finishing agents Part I : catalyst, additives and durability studies *Textile Res.J.* 58(8) p.480-486 1988
- 6 Welch C.M Formaldehyde-free DP finishing with polycarboxylic acids *Textile Chemist and Colourist American Dyestuff Reporter* 83 p.19-26 1994
- 7 Yang C.Q. Wang X. Infrared spectroscopy studies of the cyclic anhydride as the intermediate for the ester crosslinking of cotton cellulose by polycarboxylic acids. II Comparison of different polycarboxylic acids *J.Polym.Sci. Part A Polym.Chem.* 34 p.1573-1580 1996
- 8 Yang C.Q. Wang X. Infrared spectroscopy studies of the cyclic anhydride as the intermediate for the ester crosslinking of cotton cellulose by polycarboxylic acids. III Molecular weight of a crosslinking agent *J.Polym.Sci. Part A Polym.Chem.* 35 p. 557-564 1997
- 9 Martel B. Morcellet M. Weltrowski M. Polymères de cyclodextrine(s) et/ou dérivés de cyclodextrine(s) présentant des propriétés complexantes et échangeuses d'ions et leur procédé de fabrication. *PCT/FR00/00377* 2000 US 09/913,475 2001
- 10 Bouchard Merritt Kirk R.E. *Encyclopaedia of chemical technology* 6 p.150-178 1982
- 11 Trotta F. Zanetti M. Camino G. Thermal degradation of cyclodextrins. *Polymer degradation and stability* 69 p.373-379 2000
- 12 Vikmon M. Rapid and simple spectrophotometric method for determination of micro-amounts of cyclodextrins. *Proceedings of the first Int.Symp. on cyclodextrins* p69-74 1981.
- 13 Morcellet M. Polymères hydrosolubles naturels et de synthèse.



Cours de DEA de Chimie Organique et Macromoléculaire. Université des Sciences et Technologies de Lille.

- 14 Crescenzi V.  
Adv. Polym. Sci. 5 p.358 1968
  
- 15 Wyatt P.J. Light scattering and the absolute characterization of macromolecules.  
Analytica Chimica Acta 272 p.1-40 1993



**Troisième partie : Applications**

## Introduction

Cette troisième partie est consacrée aux applications des polymères et des textiles porteurs de CD, obtenus par le biais de la réaction de polycondensation entre les acides polyfonctionnels et les CD.

Le premier chapitre a permis d'apprécier les avantages que peuvent procurer les cyclodextrines dans divers domaines, grâce à leur capacité à former des complexes hôte-invité avec un grand nombre de molécules. Toutefois l'emploi des cyclodextrines sous leur forme native est restreint. Par exemple le fait que dans la plupart des cas les complexes sont solubles dans le milieu, l'extraction est difficile rendant impossible l'utilisation des CD natives pour la dépollution et cantonne leur emploi à la préparation de solution homogène par solubilisation des molécules hydrophobes. Avec les polymères, il est envisageable d'obtenir des matériaux facilement isolables du milieu et réutilisable. Nous nous proposons d'étudier si une fois polymérisée avec les PCA, la CD n'a pas perdu ses propriétés complexantes et si elle procure des améliorations par rapport aux CD monomères.

Les moustiques sont pour l'être humain une source de nuisance soit par la gêne occasionnée par leurs piqûres ou leur présence dans les activités de plein air, soit plus gravement, par la transmission de diverses maladies parfois mortelles comme le paludisme. Pour cela l'homme a trouvé dans les insecticides et les répulsifs, la meilleure arme pour les combattre, cependant l'emploi intensif de ces substances par pulvérisation entraîne une résistance des arthropodes et une pollution de l'environnement. De plus la faible longévité de ces molécules sur la peau ou sur les vêtements demande la création de formulations particulières ou de procédés de conception d'étoffes (par exemple la microencapsulation) autorisant une diffusion contrôlée de l'agent actif. Néanmoins de tels produits doivent allier à la fois une bonne efficacité, une longue durée d'activité, une bonne résistance aux lavages et un prix de revient raisonnable pour leur développement dans les pays touchés par le paludisme, souvent les plus pauvres.

L'objectif de ce neuvième chapitre est de mettre en évidence que la CD greffée sur des étoffes peut répondre à ces exigences.

## CHAPITRE 8 : Etude des propriétés complexantes de polymères solubles et insolubles de CD.

La nature des réactifs mis en jeu, la variation des paramètres réactionnels de la polycondensation entre les CD et les PCA, permettent de concevoir une large gamme de polymères, que ce soit en termes de structure (polymère soluble ou insoluble) ou en terme de quantité de CD introduites. Ces derniers posséderont alors plus ou moins d'affinités pour la complexation de substrats organiques.

Du fait que les polymères insolubles se présentent sous une forme de poudre, ils seront testés en tant qu'adsorbants de polluants organiques des milieux aqueux. La présence de nombreuses fonctions carboxyliques résiduelles dans le réseau tridimensionnel, va leur procurer en plus de leur capacité à inclure des substrats par complexation avec la CD, la possibilité d'interagir avec des molécules cationiques et plus particulièrement avec des métaux lourds pour la dépollution des eaux.

Quant aux polymères solubles, leur application visera à promouvoir la solubilité dans l'eau de composés organiques insolubles dans ce milieu. En effet l'exceptionnelle solubilité des polymères ainsi que la proximité spatiale des entités CD, apportent un plus vis à vis des CD natives.

### I LES POLYMERES HYDROSOLUBLES

#### 1.1 Diffusion sélective de substrats organiques au travers de membranes de dialyse.

Par l'intermédiaire d'une membrane semi-perméable, nous nous proposons de mettre en évidence les interactions entre les polymères solubles et des substrats organiques. En effet si complexation il y a, nous aurons la modification de la diffusion du soluté au travers de la membrane.

### 1.1.1 Mode opératoire

50 mL de la solution de substrat (cationique, anionique ou non chargé) sont placés à l'intérieur d'une membrane semi-perméable (de coupure 12-14000 daltons) soit seule, soit en présence de  $\beta$  CD, soit en présence du polymère soluble. Le tout plonge dans 250 mL d'eau distillée. La diffusion du substrat est suivie en mesurant l'évolution de la densité optique de la solution extérieure par spectrophotométrie UV-Visible.

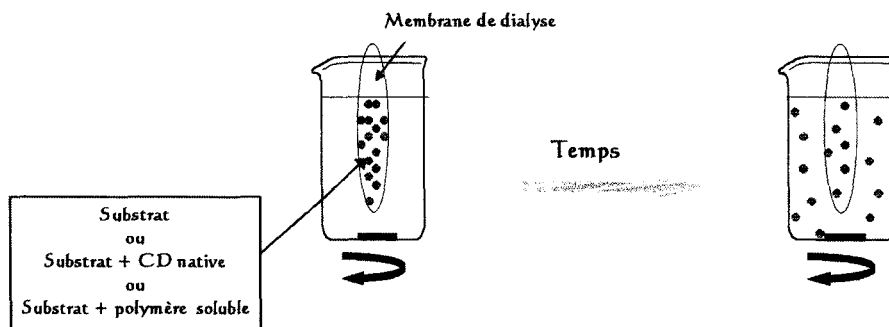
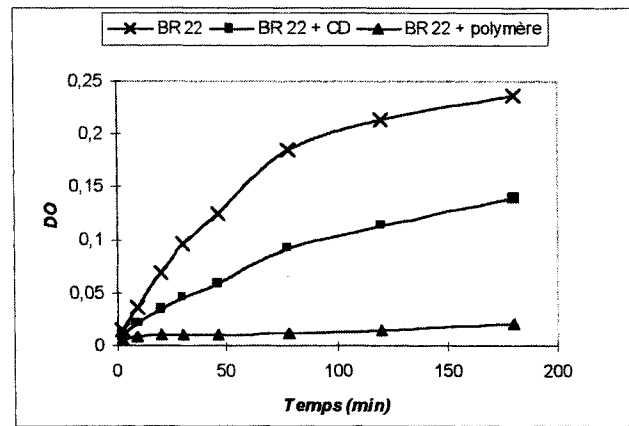


Figure 1 : Principe de l'étude de diffusion de colorant.

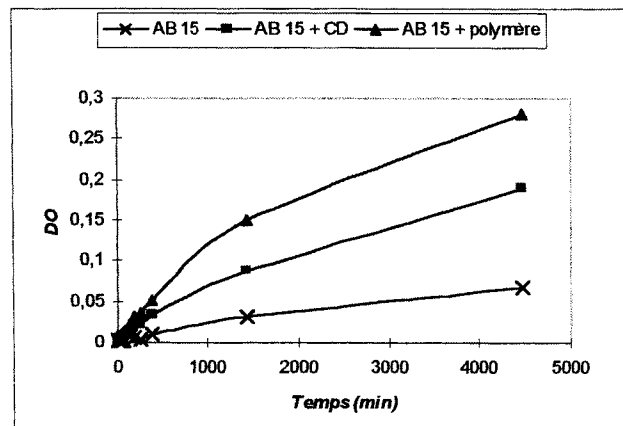
A signaler que la concentration en  $\beta$  CD et en polymère sont approximativement du même ordre de grandeur et que des essais préliminaires ont démontré que la porosité de la membrane permet la diffusion du colorant et de la CD, mais pas celle du polymère.

### 1.1.2 Résultats et discussion

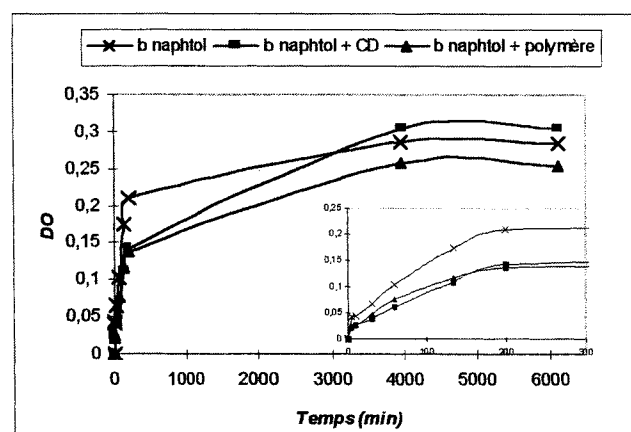
(les structures chimiques, les longueurs d'onde d'absorption maximales et les droites d'étalonnage des différents composés sont en annexe 1)



Graphique 1 : Diffusion du colorant cationique BR 22,  $[BR_{22}] = 1.10^{-4} M$ , PolyCTR- $\beta$ CD soluble CTR/ $Na_2HPO_4/\beta$  CD 10/3/10 140°C 40 min air



Graphique 2 : Diffusion du colorant anionique AB 15,  $[AB_{15}] = 1.10^{-4} M$ , PolyCTR- $\beta$ CD soluble CTR/ $Na_2HPO_4/\beta$  CD 10/3/10 140°C 50 min air.



Graphique 3 : Diffusion du  $\beta$  naphthol,  $[\beta \text{ naphthol}] = 5.10^{-4} M$ , PolyCTR- $\beta$ CD soluble CTR/ $Na_2HPO_4/\beta$  CD 10/3/10 140°C 40 min air.

	BR 22	AB 15	$\beta$ Naphtol
Témoin	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$
CD	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$
PolyCTR- $\beta$ CD	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$16,7 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$

Tableau 1 : Vitesse de diffusion initiale ( $\text{min}^{-1}$ ) pour les trois substrats sels ou en présence de la CD ou du polymère soluble.

	Soluté seul	Soluté + $\beta$ CD	Soluté + PolyCTR- $\beta$ CD
BR 22	+++	++	+
AB 15	+	++	+++
$\beta$ Naphtol	+++	++	++

Tableau 2 : Résumé de la diffusion observée pour les différents systèmes (+ lent, ++ moyen +++ rapide).

Nous pouvons constater pour les différents substrats que l'évolution des courbes relatives aussi bien au témoin, en présence de CD ou de polymère, adopte un comportement différent. Premièrement avec les molécules chargées, l'amplitude entre les courbes est plus marquée que pour un soluté neutre. Avec le colorant cationique ou anionique, nous pouvons ainsi observer pour 150 minutes, que la différence entre les courbes du colorant seul et du colorant en présence de CD et celles du couple colorant/CD et du couple colorant/polymère est de l'ordre de 0,1 unité de densité optique. Tandis que pour le  $\beta$  naphtol, la différence n'est que de 0,025.

Deuxièmement bien que leur évolution soit similaire, il subsiste pour les colorants une différence fondamentale.

Pour le colorant cationique c'est seul qui diffuse le plus, une densité optique de 0,2 est obtenue pour 3 heures. En présence de CD, la vitesse de diffusion se voit réduite d'un facteur 2. Enfin le tracé pour le couple BR 22/polymère est quasi constant et égal à zéro tout au long de l'expérience.

Pour le colorant anionique, c'est le phénomène opposé qui se produit. La densité optique la plus élevée est ainsi produite pour le couple AB 15/polymère.

Enfin pour le substrat neutre, la différenciation est moins nette. Pour 200 minutes, il est possible de voir qu'en présence de CD ou de PolyCTR- $\beta$ CD, le  $\beta$  naphtol diffuse

moins vite. Néanmoins ce n'est qu'à partir de 6 heures, que les courbes de la CD et du polymère commencent à se séparer.

L'interprétation probable serait que :

- ◆ Le soluté cationique possède une affinité pour la membrane cellulosique et diffuse très rapidement à travers celle-ci. En présence de CD, il voit sa charge partiellement écrantée par l'inclusion ainsi son affinité est amoindrie. Enfin le polymère peut générer deux effets comprenant d'une part l'inclusion et d'autre part les charges opposées des deux partenaires agissent soit pour stabiliser le complexe, soit uniquement pour réaliser des interactions électrostatiques.

- ◆ Le substrat anionique seul diffuse lentement au travers de la membrane, par contre la diffusion est accélérée en présence de CD et encore plus en présence de PolyCTR- $\beta$ CD. La complexation par la CD masque partiellement la charge négative et autorise une meilleure affinité du colorant pour la membrane. Avec le polymère, la présence simultanée de charges semblables impose une importante répulsion d'où une force ionique élevée à l'intérieur de la membrane, occasionnant une diffusion plus rapide du colorant.

- ◆ Le soluté neutre présentant des interactions d'intensité comparable avec la CD native ou polymérisée, nous observons une diffusion ralentie.

En conclusion nous pouvons voir que nos polymères peuvent interagir avec différents substrats organiques chargés ou non chargés. Les différents comportements observés montrent que la nature des interactions est du moins partiellement de nature électrostatique. Toutefois cette expérience ne permet pas de mettre clairement en évidence le phénomène d'inclusion.

## 1.2 Complexation et solubilisation de principes actifs par les polymères solubles de CD

Les CD sont souvent utilisées dans différentes formulations de pesticides, médicaments... pour le pouvoir solubilisant qu'elles peuvent apporter à ce type de substances faiblement solubles. Néanmoins leur emploi est limité par leur faible solubilité,



notamment dans le cas de la  $\beta$  CD (18 g/L) et nécessite l'intervention des dérivés plus hydrosolubles. Comme nous avons pu le remarquer dans la partie précédente, les polymères sont dotés d'une très grande solubilité (1g/mL), nous nous sommes servis de cette propriété pour la solubilisation d'un insecticide et de deux molécules médicamenteuses.

### 1.2.1 Principe

La manipulation consiste à mettre en solution aqueuse la molécule étudiée (en large excès) et le polymère, de laisser sous agitation à température ambiante (ou à 37°C selon les cas) pendant plusieurs jours pour atteindre l'équilibre et de doser la concentration de la substance dans le surnageant par une méthode chromatographique ou spectrophotométrique. Higushi<sup>7</sup> en traçant cette concentration en fonction de celle de la CD, a pu établir un diagramme permettant de quantifier la capacité des CD pour la solubilisation d'une espèce donnée.

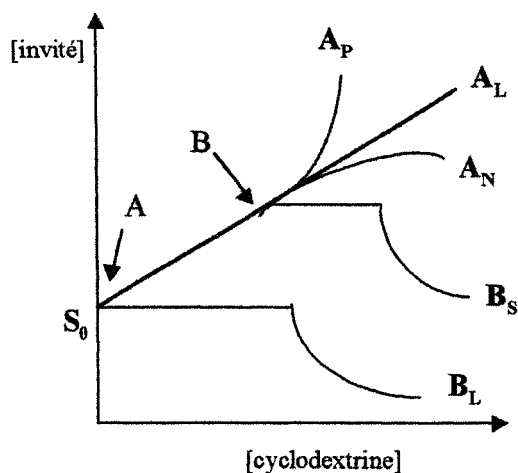


Figure 2 : Diagramme de phase de solubilité de Higushi<sup>7</sup>.

Les courbes du type B sont relatives à la formation de complexes de faible solubilité ( $B_S$ , complexe de solubilité limitée et  $B_L$ , complexe insoluble), quant à celles du type A à la formation de complexe soluble. L'augmentation linéaire de la concentration de l'invité par rapport à celle de la CD ( $A_L$ ) induit une association de stœchiométrie 1 : 1. La déviation positive par rapport à l'isotherme ( $A_P$ ) est synonyme de composés de proportion deux molécules de CD ou plus pour une d'invité. Enfin l'allure  $A_N$  est la plus difficile à

interpréter, la déviation négative serait le fruit de modification du ligand à cause d'un changement de la constante diélectrique du solvant ou de l'auto-assemblage du ligand à haute concentration en CD.

Toutefois de la partie linéaire AB, il est possible de calculer la constante de stabilité du complexe ainsi formé, donnée par la formule :

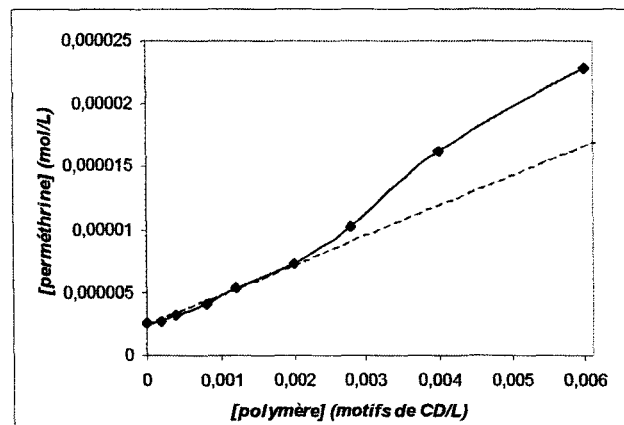
$$K_s = \frac{S_i - S_0}{S_0 * ([CD]_i - (S_i - S_0))} = \frac{\alpha}{S_0 * (1 - \alpha)}$$

avec  $\alpha$  la pente de la droite AB.

### 1.2.2 Solubilisation de la perméthrine

35 à 40 mg de perméthrine sont placés dans 50 mL de solution de polymère soluble (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/β CD 10/3/10 130°C 30 min vide) et laissés huit jours à température ambiante sous agitation magnétique. La concentration en insecticide dans le surnageant est mesurée par spectrophotométrie UV-Visible à 272 nm après décantation. Les résultats sont comparés à un témoin sans CD. Connaissant ainsi la densité optique d'une telle solution et la solubilité de la perméthrine dans l'eau à 25°C (1 mg/L), le rapport des densités optiques nous permet de connaître la quantité de perméthrine dissoute.

La conversion de la concentration en PolyCTR-βCD exprimée en g/L en concentration molaire en motifs CD, a été calculée à partir des résultats du dosage par phénolphaléïne.



Graphique 4 : Diagramme de solubilité de la perméthrine par le PolyCTR-βCD.

L'allure de la courbe est du type  $A_p$  et la constante de stabilité apparente est égale à  $989 \text{ M}^{-1}$ . Une étude comparable avec la  $\beta$  CD a été tentée mais l'analyse UV du surnageant n'a pu aboutir à cause de l'aspect laiteux de la solution, signifiant le moindre pouvoir solubilisant de la CD native.

### 1.2.3 Solubilisation de l'albendazole (ABZ).

L'albendazole appartient à la famille des dérivés benzimidazoles possédant un large spectre d'activité contre les parasites de l'helminthe animale et humaine. Depuis vingt ans sa bonne tolérance et son faible coût font de lui la molécule la plus utilisée dans ce domaine. Cependant sa mauvaise hydrosolubilité est un facteur limitant puisque les thérapies demandent de fortes doses et par conséquent provoquent des effets secondaires.

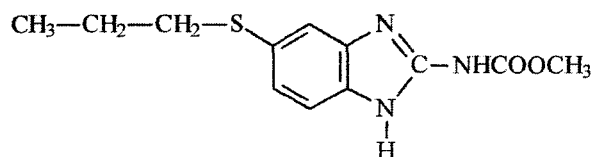
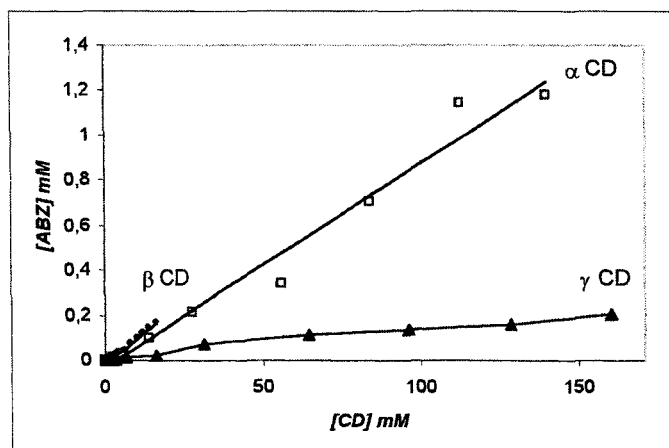


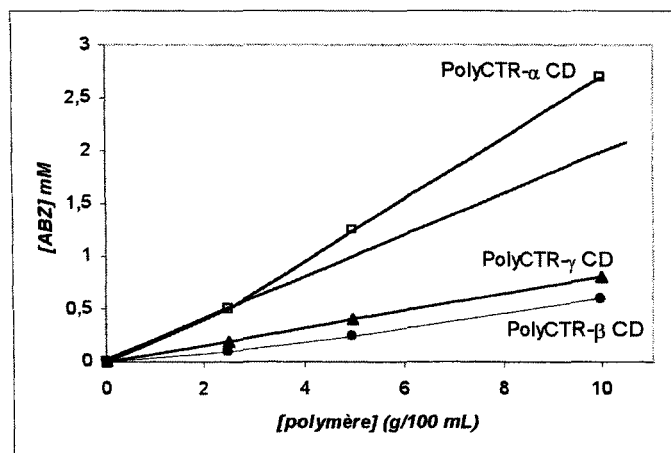
Figure 3 : Structure chimique de l'ABZ.

Bassani<sup>2</sup> s'est intéressé à la complexation de l'ABZ par l'HP  $\beta$  CD, il a pu mettre en évidence la formation du composé d'inclusion par spectrophotométrie UV et par dichroïsme circulaire. Depuis, les travaux consistent à augmenter la solubilité de l'ABZ en testant les différents dérivés de CD. Ainsi Evrad et ses collaborateurs<sup>3</sup> ont pu constater d'une part qu'une solution à 200 mM d'HP et de SBE-7- $\beta$  CD (sulfobutylether $\beta$  CD) améliore respectivement d'un facteur 2000 et 3400 l'hydrosolubilité et ceci d'autant plus (jusqu'à 20000) en présence d'acide tel que l'acide citrique. D'autre part des études *in vivo* sur des animaux, ont mis à jour que la formulation à base de CD, comparée à une suspension commerciale, génère une concentration en ABZ dans le plasma après administration orale plus importante sur un plus court laps de temps. Enfin les dérivés perméthylés améliorent d'un facteur 20000 la solubilité de l'ABZ, ceci grâce aux interactions stériques<sup>4</sup>.

Dans notre étude<sup>5</sup> en collaboration avec le Laboratoire de Pharmacie Galénique de l'Université de Rouen (Dr M. Skiba), la détermination en agent actif s'effectue à 37°C à l'aide du dosage HPLC du surnageant, résultant de l'agitation pendant 7 jours de 20 mg d'ABZ dans 10 mL seul ou en présence de CD ou PolyCTR-βCD. L'influence de la taille de la cavité a été investiguée pour les CD natives et polymérisées.



Graphique 5 : Diagramme de phase de solubilité d'Higushi pour les CD natives.



Graphique 6 : Diagramme de phase de solubilité d'Higushi pour les PolyCTR-CD.

D'après les diagrammes de solubilité (graphique 5 et 6), les tracés relatifs aux trois CD natives, ainsi que la β et la γ CD polymérisées, montrent un comportement du type  $A_{1,1}$ , synonyme de la réalisation d'un composé d'inclusion de stœchiométrie 1 : 1. Par contre celui du PolyCTR-αCD subit une dérive positive et se classe ainsi dans la catégorie  $A_{p,1}$ , correspondant à l'établissement d'un complexe d'ordre inférieur à un.

Composé	[CD] (% w/v)	[ABZ] (mg/mL)	Facteur de solubilisation/H <sub>2</sub> O
Sans CD	0	5,5.10 <sup>-4</sup>	1
α CD	13,6	0,315	572
β CD	1,8	0,048	87
γ CD	20,7	0,053	96
PolyCTR-αCD	10	0,771	1291
PolyCTR-βCD	10	0,21	382
PolyCTR-γCD	10	0,16	291

Tableau 3 : Concentrations en ABZ optimales obtenues pour les différentes CD natives et polymérisées.

Le tableau 3 met en évidence que la présence de CD natives améliore nettement la solubilité apparente de l'ABZ. La taille de l'oligosaccharide employé est également un facteur déterminant puisque l'augmentation de solubilité peut être affectée d'un facteur 572, 87 ou 96 pour respectivement l'α, la β et la γ CD. Avec les CD polymérisées nous augmentons encore l'efficacité. Alors que l'α CD induit une solubilité multipliée par un facteur 572, l'α CD polymérisée procure un facteur de 1291.

En conclusion, l'α CD est le meilleur promoteur de solubilité de l'ABZ, non seulement sous sa forme native, mais surtout sous sa forme polymérisée. Ces résultats montrent donc l'importance de la taille de la cavité et caractérisent le phénomène d'inclusion du substrat par les CD polymérisées.

#### 1.2.4 Solubilisation du piroxicam

Le piroxicam est un anti-inflammatoire non stéroïdien très souvent prescrit, de nombreuses études<sup>6,7,8,9</sup> sur la complexation de ce dérivé avec les CD ont été réalisées, aboutissant à la commercialisation de produits sous forme complexés tels que Brexin® ou Cycladol®.

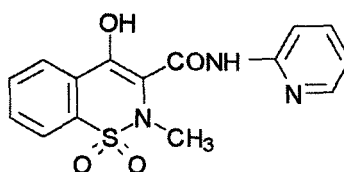
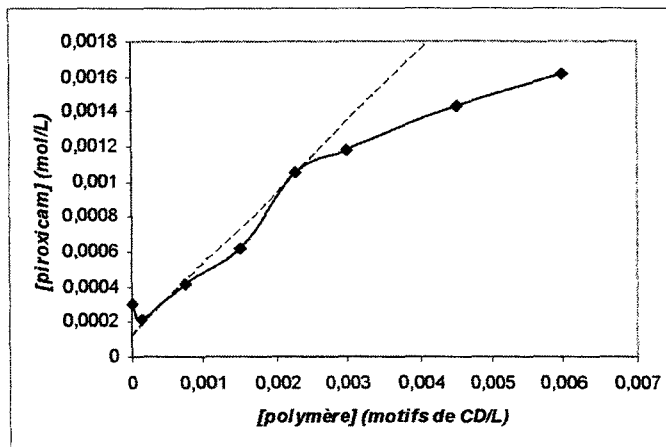


Figure 4 : Structure chimique du piroxicam.

20 mg de piroxicam sont mis en solution dans 10 mL en présence de différentes concentrations en polymère soluble (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/β CD 10/3/10 130°C 30 min vide) et laissés sous agitation magnétique à température ambiante pendant six jours. La solution est filtrée (fritté de porosité 3) avant son analyse en spectrophotométrie UV. Comme pour la perméthrine nous avons quantifié la solubilité du piroxicam dans l'eau pure dans les mêmes conditions (100 mg/L) et la densité optique associée, en appliquant une règle de trois, la concentration de chaque échantillon est calculée.



Graphique 7 : Diagramme de solubilité du piroxicam en présence de PolyCTR-βCD.

L'effet bénéfique apporté par la présence du polymère se manifeste par l'augmentation de la solubilité apparente du piroxicam. Nous observons une disparition progressive du précipité du piroxicam lorsque la concentration en polymère augmente dans le milieu.

Le diagramme de solubilité du piroxicam est du type A<sub>1</sub> et la constante de formation apparente du complexe calculée est de 1530 M<sup>-1</sup>.

Enfin pour la même concentration (6.10<sup>-3</sup> M), le β CD ne procure aucune amélioration de la solubilité, alors que le polymère la multiplie par un facteur cinq.

### 1.2.5 Mise en évidence par <sup>1</sup>H RMN de la complexation piroxicam/polymère

#### ◆ Principe

La preuve la plus directe de l'inclusion d'une molécule à l'intérieur de la cavité de la CD en solution aqueuse, est donnée par la spectrométrie RMN du proton<sup>10,11</sup>. Lors du phénomène d'inclusion, les pics des protons H<sub>3</sub> et H<sub>5</sub> de la molécule de CD, situés à

l'intérieur de la cavité, se déplacent significativement vers les champs élevés. Dans ce cas, les pics des protons  $H_1$ ,  $H_2$  et  $H_4$ , orientés vers l'extérieur ne sont pas affectés. La direction de pénétration des molécules invitées dans la cavité de la CD, peut être également déterminée. En effet, si l'inclusion se fait par le petit côté du cône, le déplacement chimique  $H_5$  sera le plus affecté. A l'inverse si l'inclusion s'effectue par la plus large ouverture, c'est  $H_3$  qui sera le plus touché. Enfin si le substrat épouse totalement la forme de la cavité,  $H_3$  et  $H_5$  seront tous deux influencés.

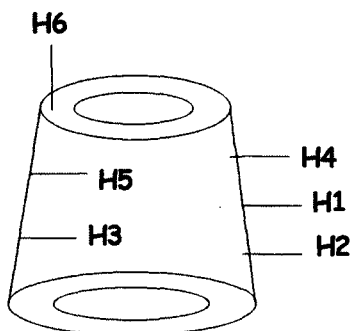
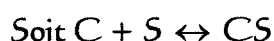
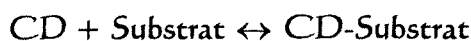


Figure 5 : Représentation schématique de la CD avec la position des protons internes et externes.

La RMN permet également la détermination de la constante de formation du complexe, ceci par la méthode de Benesi-Hildebrand, décrite ci après.

Un complexe d'inclusion de CD est toujours en équilibre avec ses composants libres. L'état d'équilibre d'un système I : I est donné par :



La constante de formation  $K_f$  est égale à  $K_f = \frac{1}{K_d} = \frac{[CS]}{[C]*[S]}$  avec  $K_d$  la constante de

dissociation de cet équilibre. Si  $[C_o] = [C] + [CS]$  la concentration totale en CD et

$[S_o] = [S] + [CS]$  la concentration totale en substrat,  $K_d$  peut s'écrire :

$$K_d = \frac{[C_o - CS]*[S_o - CS]}{[CS]}$$

Soit  $\delta_{obs}$  le déplacement chimique observé,  $\delta_c$  le déplacement chimique des protons  $H_3$  ou  $H_5$  de la CD seule,  $\delta_{CS}$  le déplacement chimique de  $H_3$  ou  $H_5$  de la CD dans le complexe,  $\Delta\delta = \delta_c - \delta_{obs}$  et  $Q = \frac{\delta_c - \delta_{CS}}{[C_o]}$ .

Soit  $[CS]^2 \ll [C_o]*[S_o]$ , nous aboutissons à la relation :

$$\frac{K_d}{Q} + \frac{[C_0] + [S_0]}{Q} = \frac{[C_0]^* [S_0]}{\Delta\delta}$$

Le tracé de  $\frac{[C_0]^* [S_0]}{\Delta\delta}$  en fonction de  $([C_0] + [S_0])$  nous donnera une droite de pente

$\frac{1}{Q}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\frac{K_d}{Q}$ . La valeur de  $K_f$  est obtenue en divisant la valeur

de la pente par celle de l'ordonnée à l'origine.

◆ Approche expérimentale

La manipulation (réalisée au CEA de Saclay (B. Perly, F. Pilard)) a consisté à enregistrer le spectre du polymère (de concentration égale à 6,875 g/L ou  $1,375 \cdot 10^{-3}$  motifs de CD/L (la conversion de la concentration massique en concentration molaire est réalisée par les résultats du dosage par la PP)) en présence de quantités croissantes de piroxicam. Pour cela des ajouts successifs de 5  $\mu$ L de piroxicam, préalablement dissous dans  $(CD_3)_2CO$  (25 mg/200  $\mu$ L), sont effectués dans 400  $\mu$ L de solution de polymère, dissous dans  $D_2O$ .

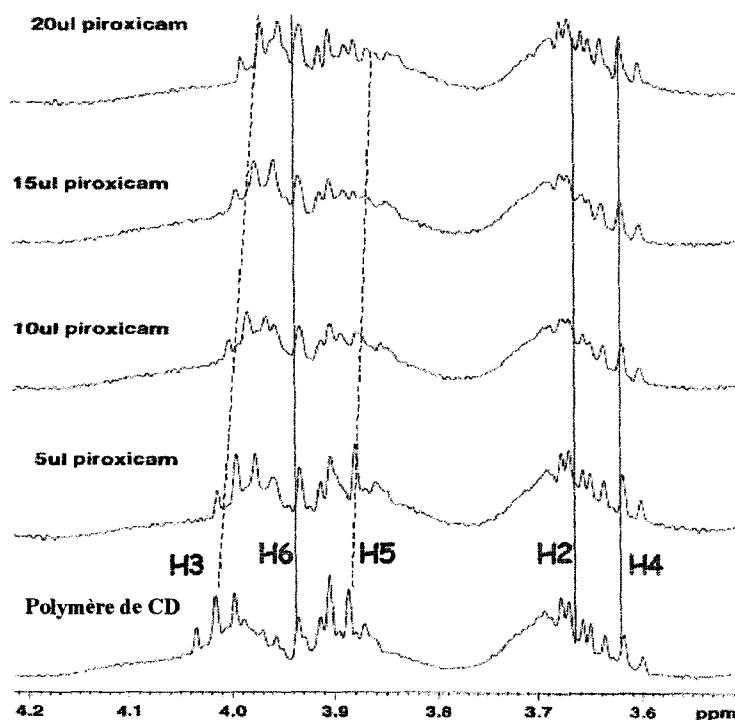
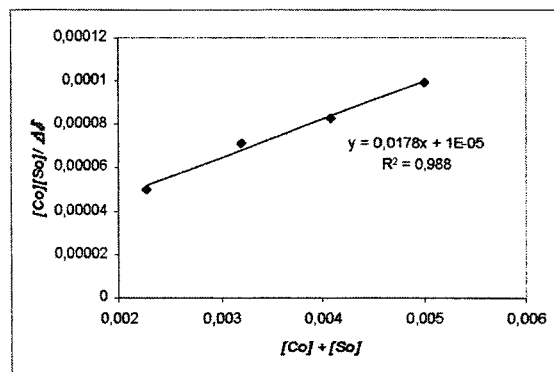


Figure 6 : Spectre RMN du proton d'un polymère soluble (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/β CD 10/3/10 140°C 30 min vide) seul et en présence de quantités croissantes de piroxicam.



Nous pouvons observer que le glissement chimique des protons H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub> et H<sub>4</sub> reste inchangé (lignes continues) lorsque l'on ajoute du piroxicam dans la solution de polymère. En revanche, les protons H<sub>3</sub> et H<sub>5</sub> voient leur glissement chimique diminuer (pointillés). Ceci confirme que premièrement, le piroxicam pénètre bien à l'intérieur de la cavité, deuxièmement que le PolyCTR-βCD améliore la solubilité du piroxicam dans l'eau et enfin que la CD polymérisée garde ses propriétés de complexation.



Graphique 8 : Détermination de  $K_f$  pour le proton H<sub>3</sub>.

Le tracé de l'évolution de  $\frac{[C_0] \cdot [S_0]}{\Delta\delta}$  en fonction de  $([C_0] + [S_0])$  nous permet de trouver une constante de formation apparente de l'ordre de 1780 M<sup>-1</sup>, comparable à celle déterminée par la méthode UV, que nous avons estimée à 1530 M<sup>-1</sup>.

## II LES POLYMERES INSOLUBLES (OU GELS)

Les applications des polymères insolubles ont consisté à exploiter, soit leurs propriétés échangeuses d'ions, soit leur capacité à former des complexes d'inclusion ou encore ces deux propriétés simultanément.

### 2.1 Adsorption de molécules organiques

### 2.1.1 Principe de la méthode du batch

Ceci consiste à placer 40 mg de polymère dans 40 mL de solution contenant le substrat. L'adsorption du composé par le gel, est suivie par spectrophotométrie UV-Visible en fonction du temps.

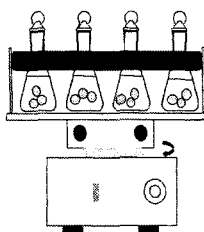


Figure 7 : Principe de la méthode batch.

### 2.1.2 Résultats

(les structures chimiques, les longueurs d'onde d'absorption maximales et les droites d'étalonnage des différents composés sont en annexe 1)

Dans les essais suivants, c'est le PolyCTR- $\beta$ CD (CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\beta$  CD 10/3/10 162°C 30 min vide) qui a été utilisé. Comme nous avons pu le remarquer lors de l'étude sur les interactions entre les polymères solubles et les colorants, la charge portée par le substrat jouait un rôle prépondérant dans la complexation. Par conséquent les présentes expériences ont été réalisées en présence de NaCl, qui joue son rôle d'écran vis à vis des charges.

#### 2.1.2.1 Colorants textiles

Substrat	AB 15	DR 81	RB 19	DR 80	AB 25	BY 21
Concentration (mol/L)	$1.10^{-4}$	$1.10^{-4}$	$1.10^{-4}$	$1.10^{-4}$	$1.10^{-4}$	$1.10^{-4}$
Durée du batch	3 jours	3 jours	3 jours	3 jours	3 jours	3 jours
Solvant	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	NaCl 0,1M	NaCl 0,1M	NaCl 0,1M	NaCl 0,1M
% d'adsorption	0	0	0	0	26,9	38,3
Q <sub>e</sub> (mg/g polymère)	0	0	0	0	11	13,2
Complexation en solution avec la $\beta$ CD <sup>2+</sup>	oui	oui	oui	oui	oui	oui

Tableau 4 : Résultats d'adsorption par les gels de colorants anioniques et cationiques.

Les différentes familles de colorants anioniques (directs (D), réactifs (R), acides (A) et basiques (B)) ont pu être testées. Une étude antérieurement réalisée au laboratoire<sup>22</sup> a consisté à mettre en évidence (du point de vue qualitatif) la complexation d'une large gamme de colorants avec la  $\beta$  CD en solution.

Nous pouvons voir d'après le tableau 4, que certains colorants (directs et réactifs), bien que complexés en solution, ne le sont pas par les gels de CD.

Les minces performances d'adsorption de nos supports vis à vis de la majorité de ces colorants, peuvent trouver deux explications possibles. La première est l'existence d'interactions défavorables entre les gels et les colorants. Le fait de la présence de fonctions carboxyliques résiduelles le long des chaînes de polymères, engendre des charges négatives, qui se voient confrontées en solution à des substrats également négatifs. Par conséquent la répulsion électrostatique, empêche l'approche des deux partenaires et ainsi la formation d'un complexe d'inclusion, contrairement à ce qui avait été observé dans le cas des CD natives non chargées.

La deuxième interprétation est la conséquence des hauts degrés de polymérisation atteints par les gels. En effet, ces derniers se présentent sous une forme de réseau tridimensionnel dense, dans lequel les entités CD sont d'une part fortement estérifiées par des motifs citrates, pouvant dans certains cas bloquer la cavité par des pontages intramoléculaires. D'autre part, la mobilité des CD ainsi réticulées, est réduite. Comme Shao et Martel<sup>23</sup> ont pu le démontrer durant leurs travaux, la complexation des colorants peut s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs molécules de CD. Par conséquent confrontée à nos gels, la molécule de colorant a plus de mal à trouver deux cavités voisines pour sa complexation, puisque les CD polymérisées, comparées à la CD en solution, libre de tout mouvement, sont figées et ne peuvent ainsi offrir convenablement leur cavité.

#### 2.1.2.2 Molécules organiques diverses

##### ◆ Autres molécules modèles

Substrat	Caféine	Benzaldéhyde	$\beta$ Naphtol	p-nitrophénol	2,4D	PCP
Concentration (mol/L)	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$1,87 \cdot 10^{-4}$
Durée du batch	3 jours	3 jours	3 jours	3H <sub>30</sub>	4H <sub>40</sub>	30 min
Solvant	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	NaCl 1M	NaCl 3M Tampon 7,4	NaCl 3M Tampon 7,4
% d'adsorption	0	0	12,2	7,5	2	26,6
Q <sub>e</sub> (mg/g polymère)	0	0	9	1	2	13
Complexation en solution avec la $\beta$ CD	oui	oui	oui	oui <sup>13</sup>	oui <sup>14,15,16</sup>	oui

Tableau 5 : Résultats d'adsorption de molécules organiques modèles et pesticides par les gels.

D'après le tableau 5, nous pouvons constater que les gels de CD ne présentent pas non plus beaucoup d'affinités vis à vis d'autres molécules organiques diverses. En effet dans la plupart des cas, la quantité adsorbée est très faible voir nulle. Par exemple même après trois jours de contact, la caféine et le benzaldéhyde ne sont pas du tout retenus par le polymère. De nouveau il est possible d'observer l'effet bénéfique du sel, puisque les expériences opérées en solution saline, ont donné les meilleurs résultats d'adsorption, de plus après des temps de contact courts. L'adsorption du PCP atteint 13,3 mg/g après seulement 30 minutes de contact.

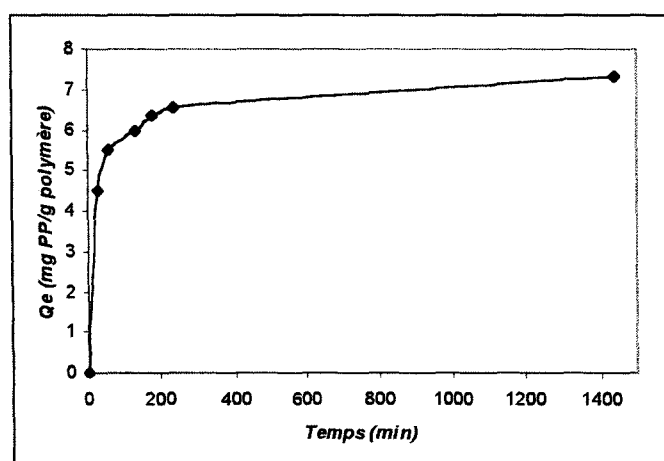
Pour les cas des substrats chargés (2,4D et PCP), la présence des interactions répulsives entre les groupes carboxyliques des gels et les fonctions chimiques des substrats, explique les piètres performances d'adsorption. Nous avons pu le vérifier, puisque la même expérience sans sel a été réalisée et n'a fourni aucune adsorption de ces molécules. Néanmoins le résultat avec le PCP est encourageant car il génère le meilleur pourcentage d'adsorption et ceci uniquement après 30 minutes de contact.

Quant aux autres molécules non chargées, le fait de travailler avec un polymère insoluble donc fortement réticulé, doit ralentir leur diffusion à l'intérieur du réseau et doit réduire le nombre de sites accessibles pour la complexation.

### 2.1.2.3 La phénolphtaléine

Des essais préliminaires sur l'adsorption de la PP en fonction de la concentration en NaCl ont montré qu'à partir d'une concentration de 2,5 M il y avait stabilisation de l'adsorption, par conséquent nous travaillons avec une concentration de 3M.

Comme nous avons pu le voir lors du dosage de la CD, la PP est très sensible aux variations de pH, par conséquent, nous procéderons à la vérification du pH des solutions avant et après mise en contact de la PP et des polymères insolubles. Dans toutes les expériences qui suivent, le pH est resté constant. Par exemple une solution de PP seule a un pH égal à 9,92, la même solution après 4 heures de contact avec le gel en a un de 9,87.



Graphique 9 : Cinétique d'adsorption de la PP en présence de PolyCTR-βCD.  $[PP]=2,5 \cdot 10^{-5} M$  et  $NaCl=3M$

La cinétique d'adsorption est rapide car en une heure le polymère a adsorbé 70% de la PP, initialement présente en solution. Nous avons pu estimer d'après cette étude cinétique que l'équilibre était atteint en 4 heures.

Divers modèles mathématiques ont été proposés pour exploiter les données des isothermes d'adsorption. Les plus classiques sont les modèles de Langmuir et de Freundlich, qui reflètent chacun leur propre conception du mécanisme d'interaction entre l'adsorbant et le soluté.

#### ◆ Isotherme de Langmuir

L'élaboration de ce modèle nécessite les hypothèses suivantes : la phase adsorbée est monomoléculaire, tous les sites ont une énergie d'adsorption égale, l'adsorption d'une seule molécule par site et enfin l'existence d'aucune interaction entre les molécules adsorbées.

Après linéarisation nous obtenons l'expression :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_m * b} + \frac{C_e}{q_m}$$

avec  $C_e$  la concentration à l'équilibre de la substance (ppm)

$q_m$  la capacité d'adsorption à saturation (mg/g)

$b$  la constante reliée à l'énergie d'adsorption (mL/ $\mu$ g)

$K_L = q_m * b$  la constante d'équilibre de Langmuir (mL/mg), reliée à l'enthalpie d'adsorption

#### ◆ Isotherme de Freundlich

Ce modèle a été développé en 1926 et émet l'hypothèse de plusieurs sites d'adsorption d'énergie différente. La densité des sites décroît exponentiellement et obéit à une distribution exponentielle fonction de l'enthalpie d'adsorption. Ce modèle admet la possibilité d'interaction entre les particules adsorbées. Après linéarisation l'équation de l'isotherme s'écrit :

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} * \log C_e$$

avec  $Q_e$  la quantité de substance adsorbée par unité de poids d'adsorbant (mg/g)

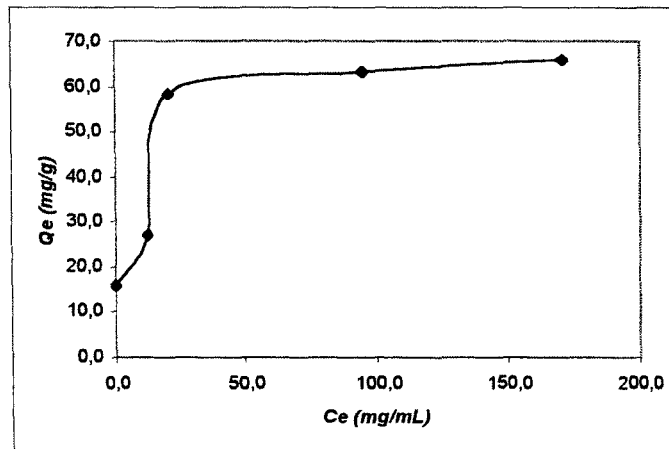
$C_e$  la concentration à l'équilibre (ppm)

$K_f$  la constante de Freundlich caractéristique de la capacité d'adsorption relative

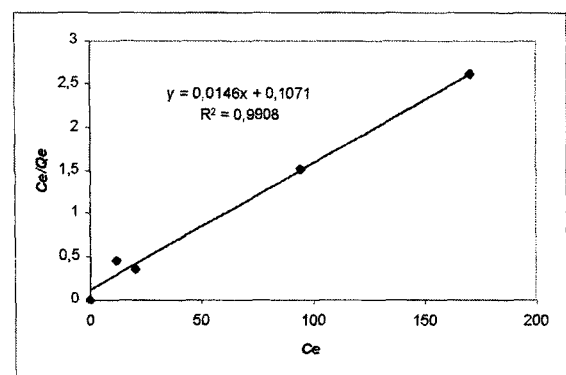
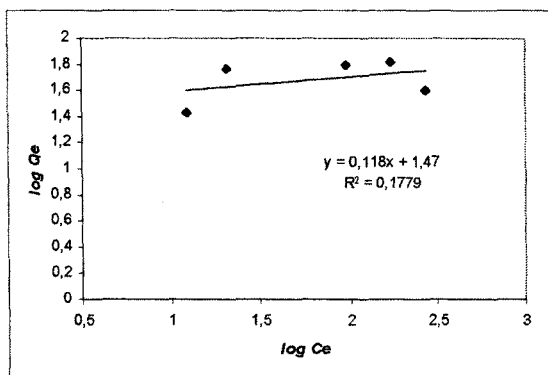
$\frac{1}{n}$  la constante indiquant l'intensité de la réaction

Modèles	favorable	défavorable
Langmuir	$b > 0$	$-1 < b * C_e < 0$
Freundlich	$1/n < 1$	$1/n > 1$

Tableau 6 : Comparaison des modèles de Langmuir et Freundlich.



Graphique 10 : Isotherme d'adsorption de la PP en présence de polymère insoluble (CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\beta\text{CD}$  10/3/10 162°C 30 min vide) dans  $\text{NaCl}$  2M et  $t=4\text{H}$ .



Graphique 11 : Isotherme de Freundlich à gauche et isotherme de Langmuir à droite de la PP.

	Freundlich	Langmuir
K (mL/mg)	29,5	9,34
Constante	$n=8,48$	$b=0,14$
$R^2$	0,1779	0,9908
Conditions respectées	oui	oui

Tableau 7 : Récapitulatif des résultats obtenus pour les deux modèles mathématiques d'adsorption pour la PP en présence de polymère insoluble de CD.

Il est possible d'appliquer les deux modèles mathématiques pour l'isotherme d'adsorption de la PP en présence de polymère insoluble de CD. Puisque pour les deux cas, nous nous plaçons dans les conditions favorables, en effet  $b$  est supérieur à 0 pour Langmuir et  $1/n$  est inférieur à un pour Freundlich. Toutefois la comparaison de l'allure des droites obtenues pour les deux modèles et plus particulièrement la comparaison des

coefficients de corrélation des régressions linéaires, à savoir  $R^2=0,1779$  pour Freundlich et  $R^2=0,9908$  pour Langmuir, indique clairement que notre système obéit à l'isotherme de Langmuir.

## 2.2 Adsorption de cations métalliques et organiques

### 2.2.1 Principe

Comme précédemment, les essais sont réalisés par la méthode de batch décrite précédemment, le surnageant est analysé par spectrophotométrie UV-Visible pour les substrats organiques et par spectrométrie d'absorption atomique pour les métaux.

### 2.2.2 Cations organiques

Substrat	Colorant cationique textile		Herbicide de contact
	RB 22	MV	Paraquat
Concentration (mol/L)	$1.10^{-4}$	$1.10^{-4}$	$1.10^{-4}$
Conditions	30 min	30 min	15 min
% d'adsorption	98,5	100	100
$Q_e$ (mg/g)	27	33	19

Tableau 8 : Résultats d'adsorption entre les polymères insolubles de CD et des substrats organiques.

Les polymères donnent de meilleurs résultats par échange ionique que par encapsulation. Dans le cas présent, la quasi-totalité des substrats est adsorbée dans un laps de temps de seulement 15 minutes. Ceci est beaucoup plus rapide et plus efficace que les essais précédents par complexation.

### 2.2.3 Adsorption du plomb

#### 2.2.3.1 Cinétique d'adsorption

Le plomb présente une réponse linéaire en absorption atomique pour une gamme de concentration allant de 0 à 100 ppm. Néanmoins des études antérieures ont montré qu'une solution de plomb à 100 ppm n'est pas suffisante pour observer la cinétique car à partir de 15 mg de polymère insoluble ou 15 minutes de contact, tout le plomb est adsorbé. Par

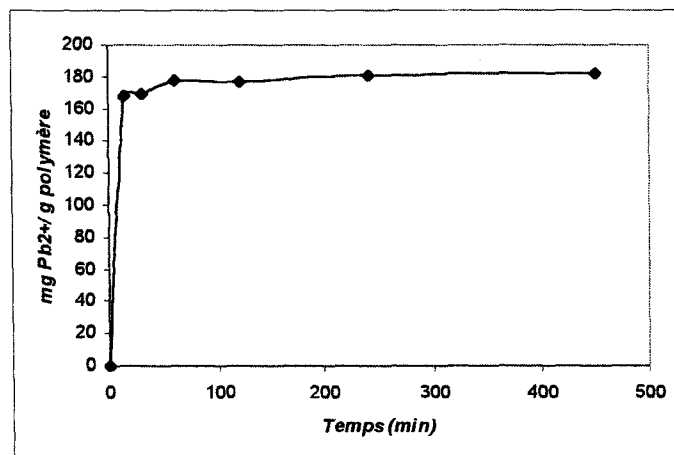


conséquent la cinétique a été réalisée pour une solution à 200 ppm (30 mg de polymère + 30 mL de solution de plomb).

Le pH est vérifié avant et après mise en solution du polymère, nous pouvons remarquer sa décroissance Ceci est synonyme de la substitution des protons par les ions plomb décrite par la figure 8.



Figure 8 : Réaction de complexation entre les fonctions carboxyliques d'un support et un métal.

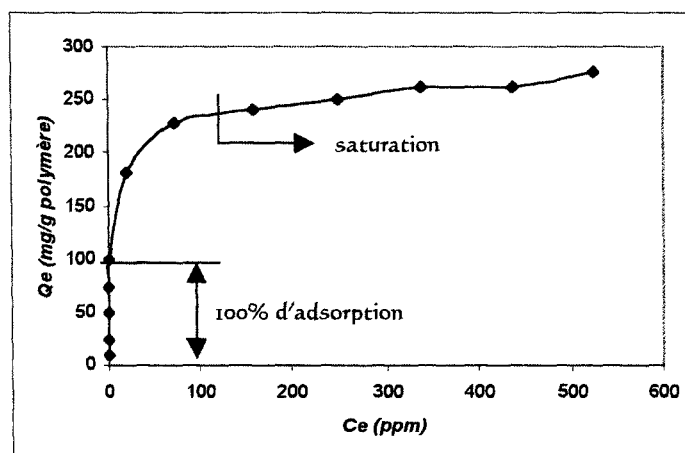


Graphique 12 : Cinétique d'adsorption d'une solution de plomb à 200 ppm par un polymère insoluble (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/β CD 10/3/10 162°C 30 min vide).

Nous pouvons constater que la cinétique est très rapide puisque l'équilibre est atteint à partir de 30 minutes de réaction. Ce phénomène est caractéristique du mécanisme d'échange ionique. Pour la réalisation des isothermes d'adsorption, nous opterons pour une durée de 2 heures.

### 2.2.3.2 Isotherme d'adsorption

Pour ceci, 30 mg de polymère et 30 mL de solution de plomb sont agités pendant deux heures sur banc vibrant avant d'être analysés.



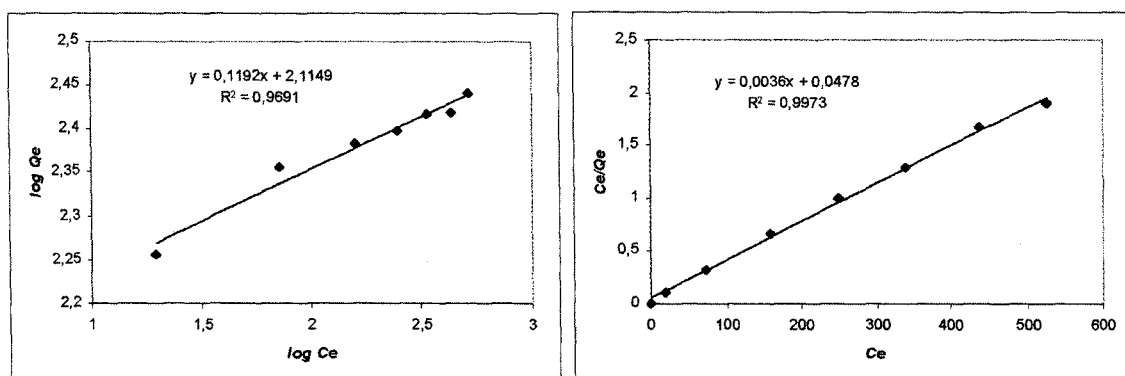
Graphique 13 : Isotherme d'adsorption du plomb par un polymère insoluble (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/β CD 10/3/10 162°C 30 min vide).

La capacité maximale d'adsorption des polymères de CD est de l'ordre de 250 mg de plomb par gramme de support (1,2 mmoles/g). La détermination de la CEL, nous a permis d'évaluer la présence en moyenne, de 3 mmoles de fonctions carboxyliques par gramme de support. Par conséquent, nous pouvons remarquer qu'un atome de plomb se combine à deux fonctions carboxyliques.

Cette valeur d'adsorption est très intéressante et laisse entrevoir une application potentielle pour nos supports. En effet les procédés employés actuellement telles que les résines ioniques à base de fonctions carboxylates ou d'acides sulfoniques, procurent une adsorption comparable mais allient des inconvénients. Comme par exemple une synthèse qui demande une mise en œuvre plus sophistiquée et le travail dans des solvants organiques et des réactifs peu écologiques et parfois toxiques.

L'interprétation d'une telle performance est la conséquence que les polymères insolubles captent le plomb principalement par leurs fonctions carboxyliques, l'appui de la CD dans ce phénomène est très minoritaire. En effet la complexation du plomb peut se produire non pas par encapsulation mais par interactions ioniques avec les fonctions hydroxyles ionisées, nécessitant un travail en milieu alcalin, qui n'est pas le cas ici. (voir paragraphe suivant)

Nous avons pu tracer les modèles théoriques d'adsorption suivant les modèles de Langmuir et Freundlich.



Graphique 14 : Isotherme de Freundlich à gauche et isotherme de Langmuir à droite pour le plomb.

	Freundlich	Langmuir
K (mL/mg)	130,29	20,92
Constante	n=8,39	b=0,075
R <sup>2</sup>	0,9691	0,9973
Conditions respectées	oui	oui

Tableau 9 : Récapitulatif des résultats obtenus pour les deux modèles mathématiques d'adsorption pour le plomb en présence de polymère insoluble de CD.

L'application des modèles empiriques est valide puisque nous respectons les conditions. Comparé à la phénolphtaléine, d'une part la différenciation entre les deux modèles est moins nette, en effet les coefficients de corrélation sont proches. D'autre part les valeurs des constantes de Langmuir et Freundlich sont plus élevées. Toutefois l'adsorption répond plutôt au modèle de Langmuir.

### 2.2.3.3 Prétraitement des gels par NaOH

Les polymères contiennent des fonctions acides carboxyliques. Afin d'ioniser ces dernières sous forme de carboxylates, les gels sont prétraités par une solution alcaline (NaOH 0,01 N) pendant une minute puis rincés à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH voisin de 6. Après séchage ils sont testés en présence d'une solution de plomb à 300 ppm (30 mg de gel pour 30 mL de solution). Nous avons observé que la capacité passe de 174 mg de Pb<sup>2+</sup>/g (polymère non traité à la soude) à 250 mg de Pb<sup>2+</sup>/g (polymère prétraité par la

soude). En conclusion, le fait de transformer les fonctions carboxyliques en carboxylates, améliore la capacité qu'ont les gels à adsorber le plomb.

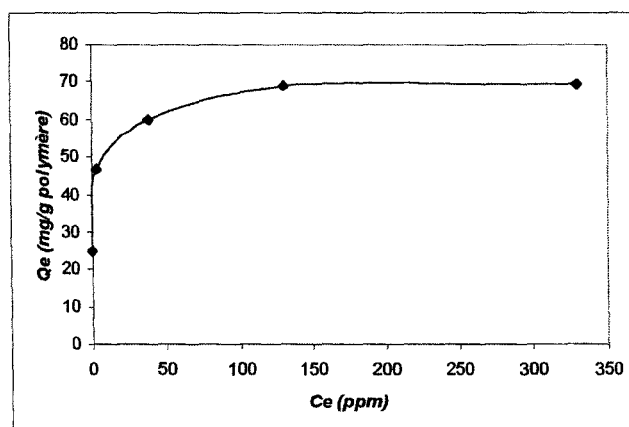
#### 2.2.3.4 Régénération

La régénération s'effectue en plaçant le polymère complexé par le plomb (50 mg de gel + 30 mL de solution de plomb à 100 ppm) dans 20 mL d'acide nitrique à 0,05 N pendant 30 minutes, après rinçage à l'eau jusqu'à pH 6, le polymère est séché et la solution acide est analysée en spectrométrie d'absorption de flamme. Nous avons observé le relargage complet du plomb.

Par conséquent, en plus d'allier une capacité d'adsorption importante, les gels sont régénérables et donc réutilisables.

#### 2.2.4 Adsorption du cadmium

L'isotherme se déroule en mettant en contact 30 mg de gel dans 30 mL de solution de cadmium pendant deux heures sur banc vibrant.



Graphique 15 : Isotherme d'adsorption du cadmium sur un PolyCTR-βCD insoluble.

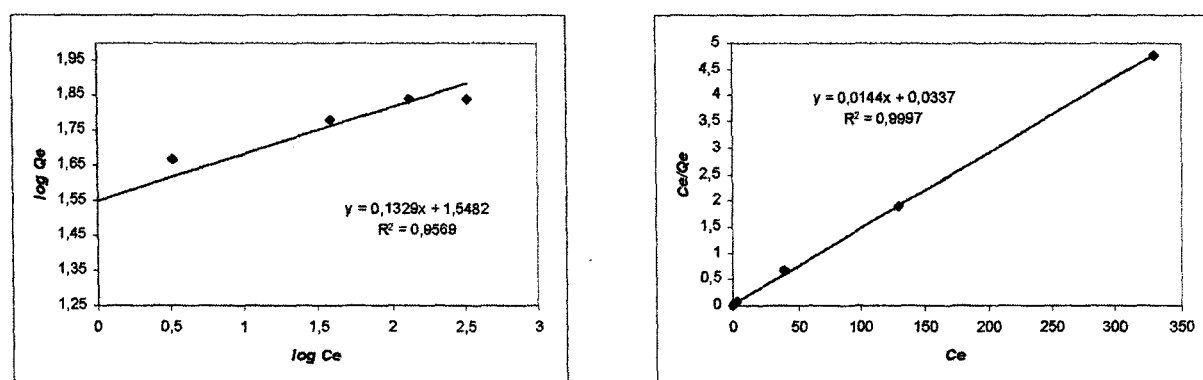
Les polymères génèrent une adsorption maximale de 70 mg (0,6 mmoles) par gramme pour le cadmium contre 250 mg/g pour le plomb. Si nous réalisons le même calcul que pour le plomb à partir de la CEI des gels, nous obtenons un rapport de 4 moles de fonctions carboxyliques pour une mole de cadmium.

L'explication<sup>17</sup> vient du fait que le plomb et le cadmium n'ont pas la même taille. Le plomb étant plus volumineux trouve facilement des partenaires pour se complexer, tandis que le cadmium de rayon atomique plus petit, requiert une position particulière des

fonctions carboxyliques pour pouvoir être chélaté. Ce dernier phénomène est moins évident à réaliser dans la structure réticulée de nos polymères.

Le mécanisme de complexation du cadmium n'est pas totalement élucidé, contrairement au plomb. L'adsorption du cadmium se ferait par l'intermédiaire de liaisons datives plutôt que par simple attraction électrostatique.

Etant donné que nous obtenons une complexation d'une mole de cadmium pour 4 moles de fonctions carboxyliques, ceci conforte cette hypothèse. De plus pour que la chélation par liaisons datives s'accomplisse, il est nécessaire que les fonctions carboxyliques soient dans des positions bien déterminées. Par conséquent, la combinaison de ce dernier phénomène et l'implication d'un nombre plus important de fonctions acides, pourrait expliquer que l'adsorption du cadmium par nos systèmes, est moins importante que celle du plomb.



Graphique 16 : Isotherme de Freundlich à gauche et isotherme de Langmuir à droite pour le cadmium.

	Freundlich	Langmuir
K (mL/mg)	35/33	29,67
Constante	n=7,52	b=0,43
R <sup>2</sup>	0,9569	0,9997
Conditions respectées	oui	oui

Tableau 10 : Récapitulatif des résultats obtenus pour les deux modèles mathématiques d'adsorption pour le cadmium en présence de polymère insoluble de CD.

Les modèles de Freundlich et Langmuir ont été appliqués pour le cadmium. A la vue du très bon coefficient de corrélation de l'ordre de 0,9997, nous pouvons dire que l'isotherme du cadmium est selon Langmuir. La constante obtenue pour le cadmium est

approximativement la même que pour le plomb, en effet nous obtenons respectivement 29,67 et 20,92 mL/mg.

### III CONCLUSION

Les polymères issus de la polycondensation entre les acides polyfonctionnels et les CD, peuvent prétendre à différents champs d'application. Ceci soit par la fonction d'inclusion par la CD, soit par la fonction échangeuse d'ions par les groupements carboxyliques, soit la combinaison des deux.

Par son excellente solubilité dans l'eau, la fraction soluble est particulièrement adaptée à la solubilisation de molécules médicamenteuses et autres molécules à caractère hydrophobe. Elle agit principalement par le mécanisme de complexation par la CD. Par exemple, en présence de PolyCTR- $\beta$ CD, l'albendazole voit sa solubilité multipliée par un facteur 1000. Grâce à ce phénomène, les polymères permettent ainsi l'augmentation de la biodisponibilité de telles substances et ainsi pourraient servir en tant que transporteurs de médicaments.

Cependant d'autres domaines tels que la chromatographie sur couche mince ou la stabilisation d'émulsion pourraient être intéressés.

Quant aux polymères insolubles, la principale application est l'adsorption de solutés en milieu aqueux. Néanmoins, nous avons pu remarquer que les possibilités sont fortement dépendantes de la structure des polluants. En effet vis à vis des molécules organiques neutres ou anioniques, les gels se montrent peu performants. Le fait de la présence de fonctions carboxylates résiduelles dans le polymère, génère un effet électrostatique répulsif entre le support et le substrat, gênant l'approche des deux protagonistes et ainsi la formation d'un complexe d'inclusion.

De plus les polymères insolubles de haut degré de polymérisation, sont constitués d'un réseau tridimensionnel dense, dans lequel les entités CD sont soit figées dans la masse du polymère et donc moins accessibles au soluté. Soit les motifs citrates servant à la

réticulation, ont pu créer des pontages intramoléculaires aux entrées de la cavité, empêchant ainsi toute inclusion. Ces deux phénomènes pourraient expliquer pourquoi les polymères insolubles sont incapables de réaliser d'aussi bonnes performances que les polymères solubles par le mécanisme d'inclusion.

Par contre en présence de molécules cationiques, la capacité d'adsorption des gels est très bonne. Nous obtenons l'adsorption totale des colorants cationiques en moins de 30 minutes. Dans ce cas, les deux mécanismes, à savoir l'inclusion et l'échange ionique sont probables. Cependant il nous a été impossible de quantifier ou de distinguer la part réelle des deux effets.

Enfin les polymères insolubles sont très efficaces par le phénomène d'échange ionique vis à vis des métaux. En effet les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur que les systèmes actuellement sur le marché, les plus performants. De plus ils sont régénérables. Des études futures en système dynamique (colonne) pourraient envisager l'utilisation des polymères de CD en tant que résines échangeuses pour la dépollution à plus grande échelle.

- 1 Higushi T. Connors K.A. Phase solubility techniques.  
Adv.Anal.Chem.Instrum. 4 p.117-212 1965
  
- 2 Bassani V.L. Krieger D. Duchêne D. Wovessidjean D. Enhanced water-solubility of albendazole by hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin complexation.  
Proceedings of the eight International Symposium on Cyclodextrins Kluwer Academic Publishers p.321-324 1996
  
- 3 Evrad B. Chiap P. Piel G. Van Hees T. Ghalmi F. Losson B. Delattre L.  
Influence of cyclodextrins on the solubility and the pharmacokinetics of albendazole.  
Proceedings of the ninth International Symposium on Cyclodextrins Kluwer Academic Publishers p.223-226 1998
  
- 4 Skiba M et M. Vinault J. Marchais H. Duclos R. Arnaud P. Increasing the solubility of albendazole with cyclodextrins.  
Proceedings of the 10th International Symposium on Cyclodextrins Kluwer Academic Publishers 2000
  
- 5 Skiba-Lahiani M. Ruffin D. Martel B. Skiba M. The effect of poly-cyclodextrins on albendazole solubility Formation and characterization of inclusion complex.  
Proceeding of the XI Int.Symp. on Cyclodextrin. Reykjavik Island 2002.
  
- 6 Kata M. Gyöker D. Aigner Z. Eros I. Study of inclusion complexes containing piroxicam and cyclodextrins.  
Proceedings of the 10th International Symposium on Cyclodextrins Kluwer Academic Publishers 2000
  
- 7 Glass B.D. Worthington M.S. Krallis A. Stubbs C. Piroxicam sodium : effect of inclusion complexation with  $\beta$  cyclodextrin.  
Proceedings of the eight International Symposium on Cyclodextrins Kluwer Academic Publishers p.287-290 1996
  
- 8 Van Hees T. Evrard B. Piel G. Delattre L. A comparative study of the dissolution properties of piroxicam- $\beta$ -cyclodextrin inclusion complexes prepared by different methods.  
Proceedings of the ninth International Symposium on Cyclodextrins Kluwer Academic Publishers p.211-214 1998
  
- 9 Fronza G. Mele A. Redenti E. Ventura P. Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy studies of the inclusion complex of piroxicam with  $\beta$ -cyclodextrin.  
Journal of Pharmaceutical Sciences 81(12) p.1162-1165 1992
  
- 10 Casu B.  
Chimicaoggi p.23 1987
  
- 11 Bekers O. Uijtendaal E.V. Beijnen J.H. Bult A. Underberg J.M.  
Drug.Dev.Ind.Pharm. 17(11) p.1503 1991
  
- 12 Shao Y. Martel B. Morcellet M. Weltrowski M. Interactions between  $\beta$ -cyclodextrin and water-soluble dyes.



- Canadian Textile Journal 113(5) p.53-58 1996
- 13 Buvari-Barcza A. Rak E. Meszaros A. Barcza L. Inclusion complex formation P-nitrophenol and P-nitrophenolate with hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrins.  
J.Incl.Phenom. P.453-459 1997
  - 14 Gines J.M. Perez-Martinez J.I. Arias M.J. Moyano J. Morillo E. Ruiz-Conde A. Sanchez-Soto P.J. Inclusion of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with beta-cyclodextrin by different processing methods.  
Chemosphere 33(2) p.321-334 1996
  - 15 Perez-Martinez J.I. Gines J.M. Morillo E. Rodriguez M.L.G. Moyano J.R. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid/partially methylated-beta-cyclodextrin inclusion complexes.  
Environmental Technology 21 p.209-216 2000
  - 16 Perez-Martinez J.I. Morillo E. Gines J.M. beta-CD effect on 2,4D soil adsorption.  
Chemosphere 39(12) p2047-2056 1999
  - 17 Huheey J.E. Keiter E.A ; Keiter R.L. Inorganic chemistry :Principles of structure and reactivity. 2<sup>nd</sup> Edition  
Harper Collins College Publishers 1998

## CHAPITRE 9 : Textiles antimoustiques à base de CD : Mise au point et étude des performances.

L'expérience acquise par le laboratoire dans le greffage de la CD sur les textiles à l'aide des PCA a débouché au dépôt d'un brevet'. L'étape suivante a été de déterminer les nouvelles opportunités qu'offraient les étoffes porteuses de CD. Une des applications choisies pour valoriser le brevet est la conception de textiles antimoustiques (TAM), soit à vocation répulsive, soit à vocation insecticide.

Le paludisme est responsable d'un grand nombre de morts dans le monde, c'est pourquoi actuellement la quête du produit « idéal » est lancée. Néanmoins avant ce résultat il faut résoudre certains problèmes et notamment comme nous avons pu le voir dans la partie bibliographique, les agents actifs déposés sur les supports textiles, sont très sensibles aux dégradations extérieures (UV, frottements, lavages, évaporation...) et donnent ainsi des TAM avec une efficacité limitée dans le temps. L'utilisation des CD pourrait y remédier.

En effet, la littérature décrit de nombreuses études de formation de composé d'inclusion entre les CD et les insecticides, par exemple soit pour augmenter la solubilité, soit pour préparer diverses formulations. Un des autres effets apportés par les propriétés complexantes des CD est le fait qu'une fois encapsulé dans la cavité, l'hôte est protégé des dégradations chimiques et physiques et voit ainsi une amélioration de sa durée de vie.

L'objectif du présent travail est de mettre à profit ce phénomène pour complexer l'agent actif à partir des CD greffées sur le textile et pour obtenir une diffusion contrôlée de l'insectifuge et ainsi une étoffe active contre les moustiques plus longtemps et résistante aux lavages.

Le procédé innovant nous a valu la participation de l'ANVAR (Agence Nationale pour la Valorisation de la Recherche), par le biais d'une *aide au transfert à l'industrie*.

Durant cette étude, le laboratoire a pu nouer des collaborations avec :

♦ Le SCERCAT (Service Central d'Etudes et de Réalisations du Commissariat de l'Armée de Terre), comme fournisseur du tissu bariolé de camouflage, utilisé pour les

treillis militaires. Et également pour l'évaluation des performances des textiles imprégnés par dosage HPLC.

♦ La société danoise Vestergaard, qui développe des nouveaux produits et optimise les produits existants afin de répondre à la complexité croissante des situations d'urgence. Entre autres, elle fabrique et commercialise des produits tels que des couvertures, des bâches, des tentes, des vêtements, des moustiquaires de lit, des filtres à eau, des kits de filtres de diagnostic. Les performances en matière de logistique, de qualité et d'innovation ont fait d'elle le leader mondial dans ce domaine d'activité. Cette société nous a fourni les moustiquaires.

♦ La société BR, fabricant et revendeur de formulations antimoustiques (et anti accariennes) auprès de fournisseurs de la grande distribution et de la VPC, dans le domaine des articles textiles pour les loisirs et le plein air. Nous avons testé trois de leurs solutions sur des textiles porteurs de CD et effectué divers essais de mise au point.

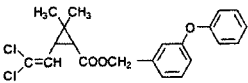
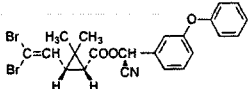
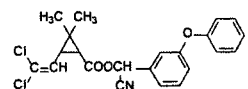
## I LES SUPPORTS, LES MOLECULES ACTIVES

### I.1 Les textiles


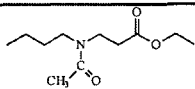
Nom	Abréviation	Fibre	Fournisseur
Tulle coton	CT	Coton	Société européenne de maille
Moustiquaire	PM	Polyester	Vestergaard
Tissu bariolé	TB	Coton/polyester	SCERCAT

### I.2 Les produits

#### I.2.1 Les insecticides

Nom	Formule	M (g/mol)	Pt de fusion (°C)	Solubilité	Fournisseur
Perméthrine		391,3	34-35	< 1 ppm ds l'eau sol : acétone méthanol, éthanol	Agrevo
Deltaméthrine		505,21	98-101	Insol ds l'eau Sol : acétone, éthanol, dioxane	Agrevo
Cyperméthrine		416,30	60-80	Inso ds l'eau Sol : acétone, méthanol, xylène	Agrevo

### 1.2.2 Les répulsifs

Nom	Formule	M (g/mol)	T° ébullition (°C)	Solubilité	Fournisseur
DEET		191,26	160	Insol ds l'eau Sol: alcools, éther	Aldrich
R <sub>35/35</sub>		215,29	292	70 g/L ds l'eau à 20 C	Merck
BR <sub>1</sub>	Formulations	-	-	Très miscible à l'eau	Société BR
BR <sub>2</sub>	confidentielles à base de	-	-		
BR <sub>3</sub>	pyrèthre	-	-		

### 1.2.3 Les tensioactifs

Nom	Fournisseur
Brij	Aldrich
BX	Vestegaard

## II LES METHODES D'EVALUATION DES TISSUS ANTIMOUSTIQUES (TAM)

Selon le type de molécules testées (répulsives ou insecticides) et les laboratoires réalisant les essais, les tests diffèrent.

## 2.1 Méthodes biologiques

### 2.1.1 Activité insecticide / Tests de mortalité

Le procédé approuvé par l'OMS et appliqué au LIN, consiste à placer sur le textile des cônes plastiques transparents contenant chacun 5 moustiques femelles. Ces derniers seront amenés à marcher sur l'échantillon pendant trois minutes. En fin d'expérimentation, les arthropodes sont récupérés et nourris pour dénombrer le nombre atteint par le KD 60 et par la mortalité à 24 heures.

Nous appelons :

- ◆ KD 60 effet knock-down mesuré à 60 minutes correspond à l'« assommement » chimique de l'insecte, celui-ci n'est pas mort mais reste immobile et devient une proie facile pour ses prédateurs.

- ◆ M la mortalité réelle au bout de 24 heures recensant les moustiques morts.

- ◆ MF la mortalité fonctionnelle au bout de 24 heures regroupant à la fois les moustiques morts et ceux amputés d'un membre ou plus.

Pour un même échantillon comme le montre la figure 1, 4 cônes distincts sont employés simultanément, mais au total l'expérience se réalisera sur 10 cônes. Pour chaque cône, le KD et la MF sont relevés, l'efficacité de l'échantillon testé est alors déterminée en réalisant la moyenne des résultats des quatre manipulations. Ainsi nous prenons en compte les problèmes liés à l'hétérogénéité de l'imprégnation et nous réduisons la marge d'erreurs imputable aux tests biologiques.

Ces tests sont réalisées au sein du LIN<sup>2</sup> de Montpellier (Laboratoire de lutte contre les insectes nuisibles, Institut de Recherche pour le Développement), dirigé par J.M. Hougard, directeur de recherche de cette unité.

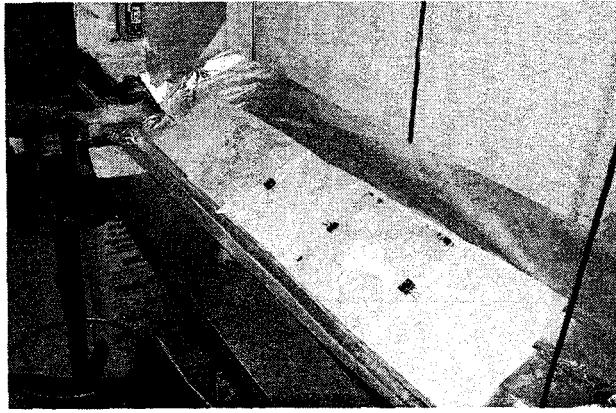


Figure 1 : Protocole opératoire du test des cônes au LIN.

### 2.1.2 Activité répulsive

#### ◆ Méthode LIN

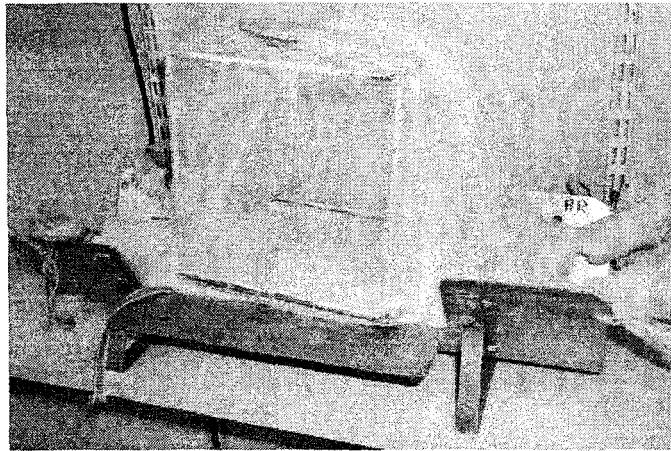


Figure 2 : Montage expérimental pour une expérience de répulsivité au LIN.

La méthodologie du test est d'exposer le ventre rasé d'un lapin sur lequel est disposée une cage. Entre les deux, est placé l'échantillon, préalablement percé en son centre d'un trou de 5,5 cm de diamètre. Les moustiques au nombre de 50, sont des femelles âgées de 5 à 7 jours, à jeun depuis la veille et le temps de contact est fixé à 30 minutes. Après ce délai, la cage est retirée et placée au congélateur pour tuer les moustiques, puis nous dénombrons le pourcentage de moustiques gorgés. Celui ci est relatif aux moustiques dont l'état de l'abdomen permet d'observer s'ils ont piqué ou non, de par la présence évidente de sang dans celui ci.



Figure 3 : Moustique à l'abdomen turgescent, après un repas sanguin.

#### ◆ Méthode BR

Le principe de la méthode pratiquée par la société BR consiste à placer une cible animale sur le tissu à étudier pendant une heure et d'évaluer les paramètres d'efficacité, à savoir la répulsivité intrinsèque et la répulsivité ambiante, avec des moustiques de la famille des *Aedes aegypti*.

La répulsivité intrinsèque est une mesure de l'effet répulsif du textile lui-même. En effet, nous déterminons le nombre de moustiques qui se posent directement sur l'échantillon. Quant à la répulsivité ambiante, elle permet plutôt d'évaluer la sphère d'activité du support fonctionnalisé, c'est à dire l'effet répulsif dans l'environnement immédiat de la cible. Nous quantifions ainsi le nombre de moustiques qui se posent sur la cible.

Les chiffres obtenus pour les étoffes porteuses de CD sont comparés à ceux du tissu témoin et sont exprimés en pourcentage.

### 2.2 Méthodes de dosage par spectrophotométrie

#### 2.2.1 Dosage HPLC

Cette technique nous a été transmise par le SCERCAT. Elle consiste à évaluer l'effet insecticide de matériaux, imprégnés par la perméthrine par dosage HPLC.

L'expérimentation s'effectue en deux stades. Durant le premier, nous réalisons l'extraction de l'insecticide du tissu à chaud dans le méthanol. Puis dans un deuxième temps, le surnageant est analysé par HPLC. Grâce à une procédure standardisée, il est possible de remonter à la concentration surfacique en perméthrine présente sur le textile

après les différents traitements. (La préparation des échantillons et la procédure du dosage HPLC ainsi que le matériel sont décrits en annexe 2)

Le SCERCAT peut alors identifier les candidats les plus prometteurs par comparaison de la concentration en perméthrine trouvée pour l'échantillon au fil des lavages successifs avec celle estimée nécessaire pour procurer une activité antimoustiques.

Pour qu'un textile soit homologué pour usage militaire, sa concentration résiduelle après lavage en machine doit répondre à :

[perméthrine] (mg/m <sup>2</sup> )	Nombre de lavages
Entre 400 et 1300	0
> 400	1
> 200	5
> 200	30
> 200	50

Tableau 1 : Concentrations résiduelles recommandées par l'Armée après des cycles de lavages en machine.

### 2.2.2 Dosage UV

Cette technique va nous permettre d'une part la détermination de la concentration en DEET ou en perméthrine par dosage UV. La méthodologie reprend les bases de celle employée pour l'HPLC, à savoir l'extraction de l'agent actif puis le dosage UV du surmargeant. (Le détail de la procédure est décrit en annexe 2)

Le fait d'utiliser le dosage chimique plutôt que les tests biologiques allient plusieurs avantages. En effet, ils sont plus rapides à réaliser, moins lourds à mettre en œuvre et moins coûteux, d'où la multiplication possible des expérimentations. Cependant une valeur de concentration en agent actif n'est pas très représentative du réel effet des échantillons vis-à-vis des moustiques. Bien qu'un textile comporte une faible concentration que nous pensons insuffisante, il se peut que pour les moustiques elle soit suffisante pour produire une activité. Par conséquent, il est judicieux d'établir un étalonnage, une



relation entre la concentration en principe actif sur le textile et son activité antimoustiques. Cette approche permet de faire une première évaluation rapide des supports par dosage et de soumettre les échantillons qui semblent les meilleurs aux tests biologiques.

### 2.3 Méthodes de vieillissement

La résistance de l'activité antimoustiques insecticide ou répulsive, sera déterminée par trois types de vieillissement.

#### 2.3.1 Vieillissement aux lavages

A part pour les échantillons analysés par le SCERCAT, qui subissent des lavages domestiques en machine, les tests de résistance aux lavages ont pour but de mesurer la biodisponibilité de l'insecticide après plusieurs lavages consécutifs dans des conditions standardisées, proches des conditions observées en milieu tropical. L'échantillon de 25x25 cm est immergé dans 500 mL d'eau, renfermant 2g/L de savon de Marseille. Chaque bouteille contenant le savon, est placé dans un bain-marie à 30°C sur un chariot agitateur avec un mouvement d'aller retour de 155 mvts/min pendant 20 minutes. Ensuite les tissus sont rincés deux fois successivement pendant 10 minutes, avec la même vitesse d'agitation. Après chaque cycle de lavages, le KD et la MF sont déterminés, généralement aussi longtemps qu'ils sont supérieurs à 50%.

#### 2.3.2 Vieillissement à long terme naturel

Il consiste à suivre au fil du temps (en général 3 à 4 mois) l'activité antimoustiques. En effet durant cette période, l'agent actif subit soit une évaporation naturelle, soit une dégradation chimique, soit les deux, plus ou moins rapide et plus ou moins importante, d'où la chute de l'efficacité.

Pour cela, les échantillons sont laissés vieillir à l'air libre, pendus près d'une fenêtre dans le laboratoire et sont testés régulièrement par des tests biologiques sur les moustiques. Les expérimentations s'arrêtent lorsque les étoffes greffées génèrent des

résultats inférieurs aux références ou que l'activité détectée atteint un niveau insuffisant pour protéger de manière satisfaisante les personnes.

### 2.3.3 Vieillessement accéléré

Il est réalisé à partir d'un simulateur QUV d'accélération des effets des intempéries. Il sert à prédire en laboratoire, les détériorations causées par les intempéries, dans le but de prévoir la durabilité des matériaux exposés à l'environnement extérieur. La pluie et la rosée sont simulées par un dispositif de condensation. Les effets occasionnés par la lumière solaire sont simulés par des lampes UV fluorescentes. La température d'exposition est contrôlée, tout comme la séquence quotidienne des périodes UV et des périodes de condensation. En quelques heures ou jours, le simulateur QUV peut reproduire les détériorations qui ne pourraient survenir qu'après des mois d'exposition naturelle.

Pour nos travaux, la rétention des propriétés antimoustiques des étoffes sera mesurée pour différents temps d'exposition aux UVB à 50°C.

## III MISE AU POINT D'UN MODE DE PREPARATION DES TAM

### 3.1 Les procédés d'imprégnation

#### 3.1.1 Méthode « par défaut »

En connaissant le volume absorbé par le textile et la concentration en insecticide recherchée, le volume et la concentration de la formulation sont ajustés afin qu'après imprégnation, le textile soit entièrement imbibé de la solution.

L'imprégnation s'effectue en plaçant le textile dans un récipient jetable (boîte de pétri, sac plastique...). Pour assurer l'absorption, nous laissons le tout reposer à l'intérieur du récipient clos de 10 à 30 minutes. Enfin l'échantillon est séché à plat.

L'avantage de cette méthode par défaut est la connaissance de la quantité d'agent actif déposée sur le textile. Cependant elle a comme inconvénient l'hétérogénéité de l'imprégnation, comme nous le verrons plus loin.

### 3.1.2 Méthode « par excès »

Nous préparons une formulation dont le volume est largement supérieur au volume absorbé par l'échantillon. Le textile est ensuite plongé dans cette solution, foulardé, avant d'être séché à plat.

Le foulardage assure une meilleure répartition de la formulation sur la globalité de l'échantillon que dans la méthode « par défaut ». Néanmoins ici comme le volume est en excès, tout l'insecticide n'adhère pas à l'échantillon, une partie reste en solution.

La pratique nous a montré que la concentration en principe actif déposée sur le textile n'est pas directement proportionnelle à celle de la solution. En effet, la nature et notamment le taux d'emport du textile vont imposer l'ajustement de la concentration du bain. C'est pourquoi, il a fallu effectuer une étude préliminaire pour examiner au cas par cas, la teneur en insecticide déposé sur le tissu en fonction de celle contenue dans le bain d'imprégnation. Ainsi en fonction de la concentration surfacique en agent actif visée, il sera aisé d'ajuster la concentration de la solution.

### 3.2 Contrôle et mesure de l'homogénéité de l'imprégnation

Comme nous avons pu le voir précédemment, deux techniques d'imprégnation sont envisageables. La première par excès permet une meilleure homogénéité mais une très mauvaise estimation de la proportion en agent actif déposée sur le textile. La deuxième par défaut procure une faible reproductibilité du dépôt de l'insecticide mais la concentration en insecticide est bien connue. Dans la littérature, c'est cette dernière qui est la plus largement employée, bien qu'elle soit moins exploitable industriellement.

Les présentes manipulations consistent à comparer diverses méthodes d'imprégnation par dosage UV de l'insecticide, pour déterminer laquelle permet d'atteindre la concentration voulue et la meilleure homogénéité de l'imprégnation. Pour cela l'échantillon testé (30x30 cm) est découpé en zones de 8,5x8,5 cm, comme le montre la figure 4, dont chacune sera analysée par UV, après extraction de l'insecticide.

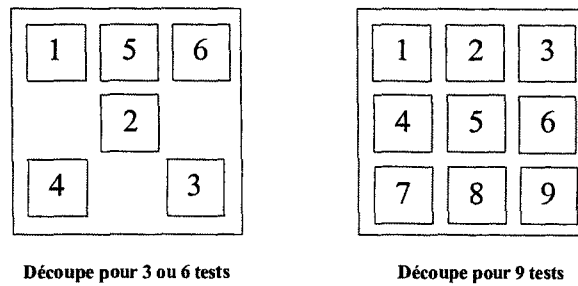
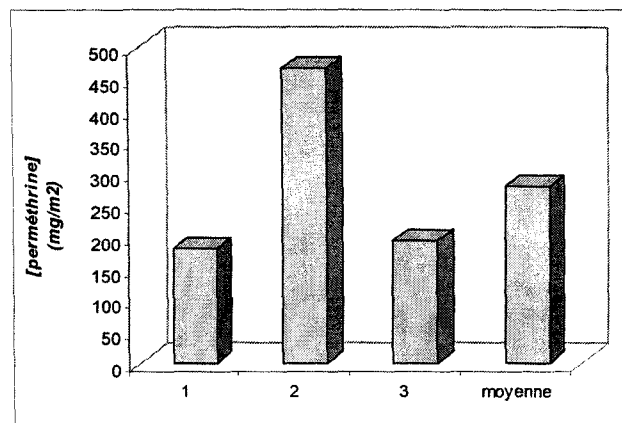


Figure 4 : Exemples de découpage de l'échantillon pour le dosage.

La formulation est préparée en solubilisant dans 5% d'acétone la masse d'insecticide adéquate, additionnée par la suite à la solution aqueuse dans laquelle le tensioactif BX est préalablement dissous.

### 3.2.1 Première méthode

L'échantillon est plié en carré de 10x10 cm dans une boîte de pétri et la solution est déversée sur toute la surface à l'aide d'une pipette pasteur. L'échantillon est laissé en contact avec la formulation pendant une heure pour optimiser son absorption. La concentration surfacique moyenne visée est de l'ordre de 250 mg/m<sup>2</sup>.



Graphique 1 : Evolution de la concentration en perméthrine selon les zones dosées pour la 1<sup>ère</sup> méthode.

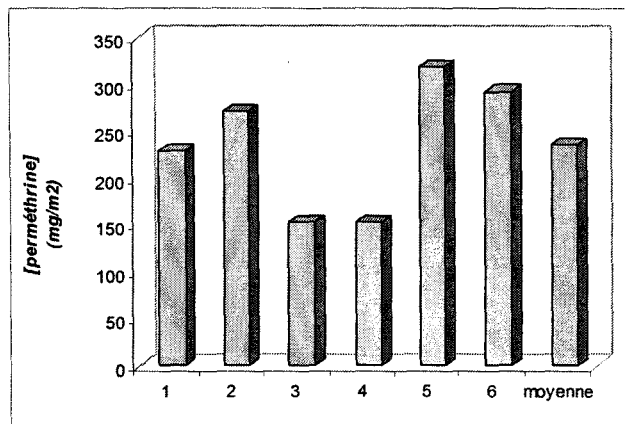
Le graphique 1 montre que le dépôt en perméthrine est très variable selon les zones du textile. En effet la concentration surfacique se voit doubler lorsque nous passons d'une partie externe (1 ou 3) vers la partie centrale de la moustiquaire (2). Toutefois si nous prenons la moyenne sur la totalité de l'échantillon, la proportion en insecticide recherchée est obtenue.

La zone centrale dosée correspond à l'endroit où la formulation a été déversée. Par conséquent cette partie a absorbé préférentiellement l'insecticide, se retrouvant ainsi avec une concentration supérieure à celle visée.

En résumé, cette 1<sup>ère</sup> méthode permet un assez bon contrôle de la concentration surfacique mais une très mauvaise répartition de la perméthrine.

### 3.2.2 Deuxième méthode

Pour éviter une épaisseur trop importante de l'échantillon et donc une mauvaise diffusion, le textile est ici plié uniquement en quatre. Le reste du protocole est inchangé.



Graphique 2 : Evolution de la concentration en perméthrine selon les zones dosées pour la 2<sup>ème</sup> méthode.

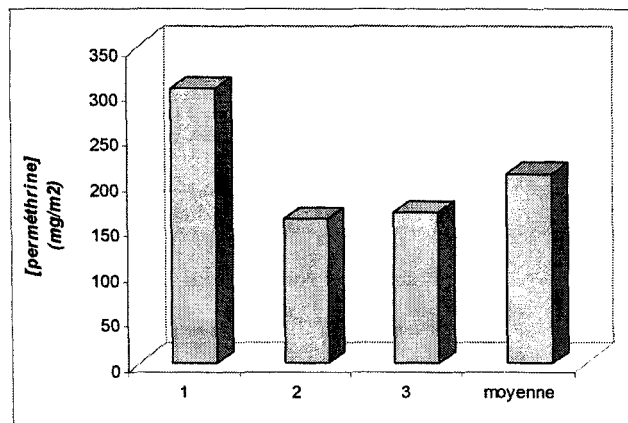
Nous pouvons remarquer que quatre zones sur six sont pratiquement équivalentes, elles possèdent une concentration surfacique aux environs de 250 mg/m<sup>2</sup>, proche de celle visée. Cependant deux parties (3 et 4) sont dotées d'une proportion en insecticide divisée par deux et inférieure à la dose demandée. De nouveau la moyenne sur l'échantillon donne la teneur recherchée.

Le fait de travailler sur un textile moins plié semble fournir une imprégnation plus homogène. En effet aucune des zones ne dépasse quasiment pas les 250 mg/m<sup>2</sup>. Néanmoins si nous comparons les parties de concentrations identiques avec celle où s'est effectuée le dépôt, nous pouvons remarquer qu'elles font partie de la face où la formulation a été déposée. Par conséquent le fait d'avoir plié la moustiquaire uniquement en quatre, a simplement agrandi la zone externe de dépôt et ainsi le nombre de zones équivalentes mais

n'a pas réglé le problème des plis internes, qui sont toujours dotées d'une concentration divisée par deux.

### 3.2.3 Troisième méthode

L'imprégnation s'effectue toujours sur la moustiquaire pliée en quatre, à l'aide d'une pipette pasteur mais au lieu de laisser la solution diffuser d'elle-même, l'étoffe est foulardée à 2,5 bars.



Graphique 3 : Evolution de la concentration en perméthrine selon les zones dosées pour la 3<sup>ème</sup> méthode.

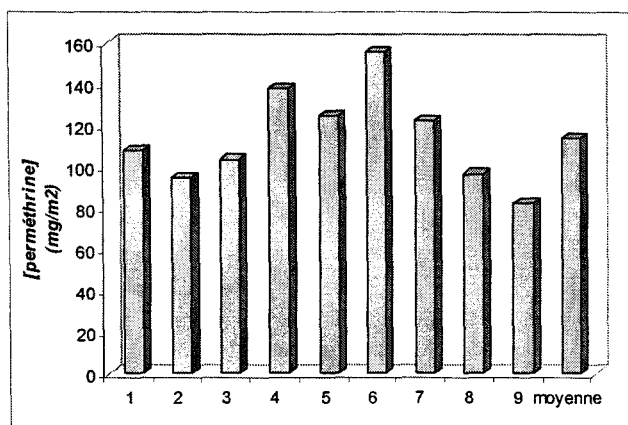
L'échantillon pris dans son ensemble possède la concentration surfacique requise, par contre l'analyse zone par zone fournit des concentrations s'étalant de 320 à 150 mg/m<sup>2</sup>.

De cette expérience, il est possible de tirer comme conclusion que le phénomène qui régit la proportion en insecticide sur le textile est l'endroit du dépôt. En effet la partie 1 est la plus porteuse en insecticide et correspond également à la zone où la formulation est versée. Le fait d'exprimer après avoir imprégné n'a pu égaliser la concentration, le textile a déjà tout absorbé et retient la solution. Si nous voulons que la phase d'exprimage apporte une amélioration, il faut que l'imprégnation soit réalisée sur la globalité de la moustiquaire et en même temps que le passage au foulard.

### 3.2.4 Quatrième méthode

#### 3.2.4.1 Résultats

Par cette méthode nous travaillons avec un excès de solution, c'est à dire que l'échantillon n'est plus imprégné à l'aide d'une pipette pasteur, mais directement immergé dans la formulation avant d'être foulardé à 2,5 bars et séché à plat pendant une nuit.



Graphique 4 : Evolution de la concentration en perméthrine selon les zones dosées pour la 4<sup>ème</sup> méthode.

Deux caractéristiques ressortent du graphique 4. La première est relative à la concentration surfacique moyenne déposée, qui est de 120 mg/m<sup>2</sup>, bien que nous avons calculé et ajusté la concentration de la solution imprégnante pour que celle ci atteigne 250 mg/m<sup>2</sup>.

Ceci signifie que l'insecticide n'est pas absorbé par le textile (phénomène inverse de celui de l'épuisement du bain de teinture). La conséquence est qu'il faudra surdoser l'insecticide dans la solution pour pouvoir atteindre la concentration surfacique désirée. C'est pourquoi cette technique « par excès » demande d'évaluer la réponse du textile vis à vis des différentes concentrations en agent actif présentes dans le bain d'imprégnation.

Deuxièmement il est possible de voir que parmi toutes les zones analysées, la variation de la teneur en insecticide est moins marquée que précédemment. En effet nous obtenons des concentrations comprises dans une gamme plus étroite de 90 à 160 mg/m<sup>2</sup>.

### 3.2.4.2 Etude de l'absorption de l'agent actif par les textiles greffés et non greffés

La manipulation consiste à faire le lien entre la concentration surfacique de l'agent actif sur les textiles et de la concentration de l'agent actif dans le bain d'imprégnation.

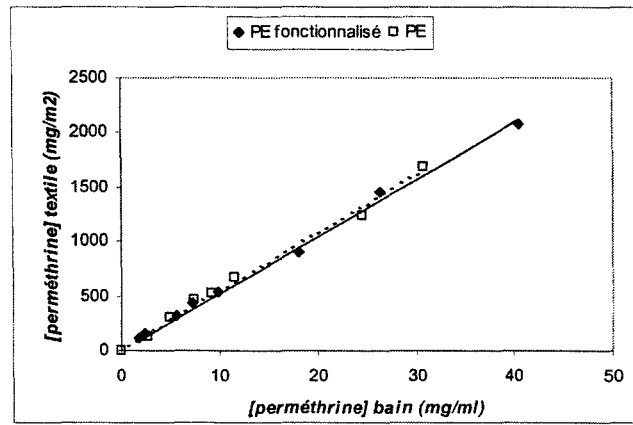
#### Mode opératoire

- ◆ échantillon 15x30 cm
- ◆ volume d'imprégnation 10 mL pour les moustiquaires et 20 mL pour le tulle coton
- ◆ foulard : vitesse de défilement de 1 mm/min et pression appliquée égale à 2,5 bars pour les moustiquaires et à 2 bars pour le tulle de coton
- ◆ formulation répulsive : masse de répulsif + 20 mL d'eau + le tensioactif BX
- ◆ formulation insecticide : masse d'insecticide + 2 mL d'acétone (solution A)  
8 mL eau + le tensioactif BX (solution B)  
mélange de A et B par agitateur vortex
- ◆ séchage à l'air libre à plat pendant une nuit

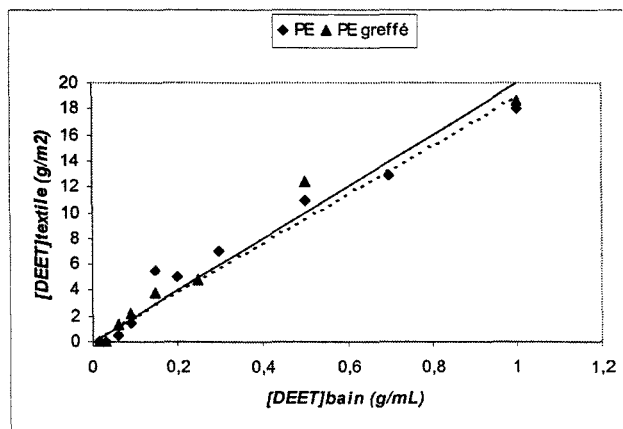
#### Résultats

Les graphiques 1 à 3 décrivent les résultats obtenus pour la perméthrine sur les moustiquaires greffées ou non et pour le DEET, d'une part sur les moustiquaires et d'autre part sur le tulle coton. Comme le greffage par la CD modifie l'état de surface du textile, l'affinité de ce dernier avec les composants de la formulation peut varier entre l'étoffe brute et l'étoffe greffé. Par conséquent, les essais ont été menés en parallèle sur les deux types de supports.

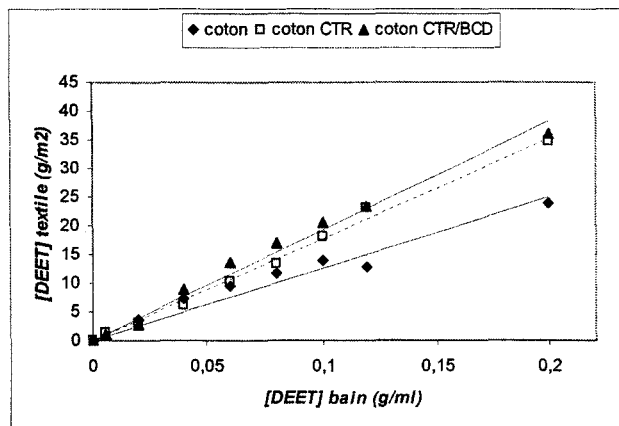




Graphique 5 : Droite d'étalonnage pour la perméthrine sur moustiquaire vierge et greffée  
(CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/βCD 10/3/5 2 min 180°C %CD greffée=10).



Graphique 6 : Droite d'étalonnage pour le DEET sur moustiquaire vierge et greffée (CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/βCD 10/3/5 2 min 180°C %CD greffée=10).



Graphique 7 : Droite d'étalonnage pour le DEET sur tulle coton vierge, greffé par CTR et CTR/CD  
(CTR/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/βCD 10/3/10 8 min 170°C %CD greffée=12).

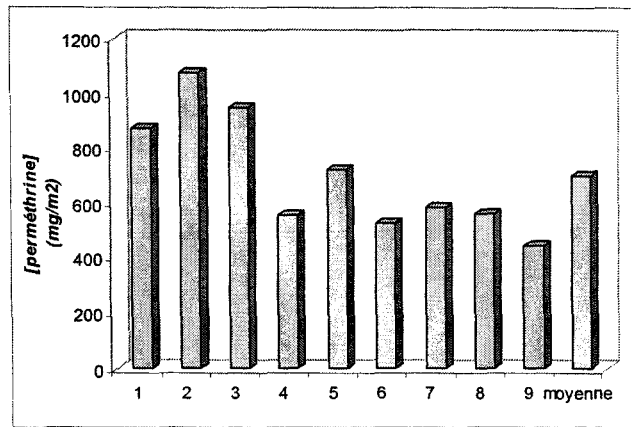
Que ce soit de la perméthrine ou du DEET, l'imprégnation de l'agent actif est équivalente entre le polyester vierge ou greffé. Les deux droites ne se différencient pas sur toute la gamme de concentrations appliquées.

Par contre sur le tulle coton, le fait de le fonctionnaliser permet d'accroître la capacité de rétention de l'échantillon. A savoir pour une même proportion en DEET dans le bain d'imprégnation, nous observons que le tulle vierge absorbe le moins bien le répulsif, suivi du textile greffé uniquement par le CTR et enfin celui porteur de CD. Bien que la différence entre les tissus fonctionnalisés et le témoin soit marquée, il faut monter en concentration pour voir la séparation des droites relatives au greffage par le CTR et celui par CTR/CD.

L'interprétation de la meilleure rétention des tissus traités est imputable au fait que la fonctionnalisation apporte des groupements fonctionnels autorisant un degré d'hydrophobicité plus élevé. Par conséquent l'insecticide lui-même hydrophobe, a plus de chances par interactions hydrophobes, de s'ancrer sur l'échantillon, d'où une concentration surfacique qui croît plus vite. Ce phénomène est notamment vrai pour le coton, hydrophile à la base. Néanmoins sur le polyester, nous ne remarquons pas les effets du greffage. Contrairement au coton, le polyester est une fibre hydrophobe donc à elle seule, elle procure déjà des interactions favorables pour la rétention de l'agent actif. Et étant donné que la fixation de CD s'effectue avec de faibles taux, aucune amélioration de l'affinité fibre/insecticide n'est visible.

### 3.2.5 Méthode LIN-IRD

Pour confirmer que la non homogénéité venait du procédé par absorption en défaut et du pliage de l'échantillon et non de nos manipulations, nous avons réalisé le dosage d'une moustiquaire imprégnée par le LIN, dosé à 500 mg/m<sup>2</sup>.



Graphique 8 : Evolution de la concentration en perméthrine selon les zones dosées pour la méthode LIN.

Par cette méthode il est possible d'observer des concentrations pouvant s'étendre de 400 à 1100 mg/m<sup>2</sup>. De plus pour trois parties (1, 2 et 3), la proportion atteinte est deux fois trop concentrée. Comparé à l'expérience précédente, nous pouvons remarquer que les zones les plus porteuses de perméthrine sont celles relatives aux plis externes de la moustiquaire exposés au dépôt de la solution.

Par cette étude, nous pouvons en conclure que l'hétérogénéité de l'imprégnation est bien le fait du pliage de la moustiquaire, qui produit une mauvaise diffusion du principe actif de la partie de la moustiquaire où s'est effectué le dépôt, vers les parties inférieures. Néanmoins cette méthode permet un contrôle assez efficace de la concentration surfacique moyenne sur l'échantillon, puisque par toutes les techniques employant l'imprégnation par défaut, la concentration est toujours proche de celle visée.

La meilleure régulation du taux de perméthrine déposé est réalisée par une imprégnation de la totalité du textile par une imprégnation en excès. Toutefois la fait de travailler en excès de solution nécessite d'ajuster à des valeurs plus élevées la concentration en agent actif présente dans le bain d'imprégnation.

### 3.3 Méthodes de fonctionnalisation antimoustiques

La fonctionnalisation antimoustiques des étoffes a été abordée selon trois approches. La première que nous appelons procédé en « une étape », consiste à passer directement du

textile brut à un textile à activité antimoustiques. Dans une seule et même étape, nous réalisons à la fois le greffage de la CD et l'imprégnation de l'insecticide (figure 5).

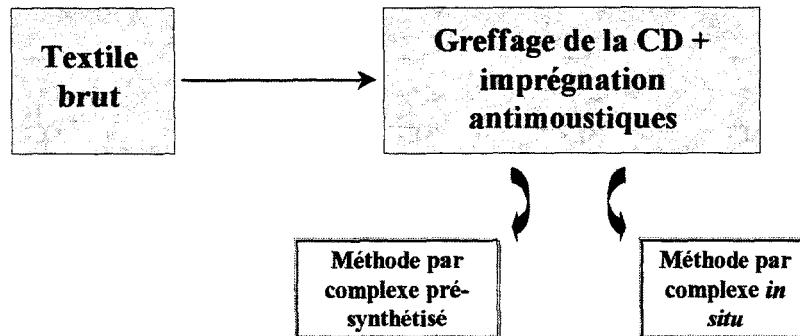


Figure 5 : Fonctionnalisation antimoustiques en « une étape ».

Ceci peut être réalisé selon deux variantes. La première (méthode dite du « complexe pré-synthétisé ») part du complexe CD/perméthrine synthétisé à part, puis le textile est imprégné par une formulation ternaire PCA/catalyseur/complexe et subit le traitement classique, appliqué pour la fixation de la CD vue dans le chapitre 6. Quant à la deuxième (méthode dite du « complexe *in situ* »), le complexe CD/perméthrine, le greffage de la CD et du complexe et l'imprégnation de l'insecticide sont effectués en même temps. En effet la solution initiale dans laquelle sera imprégné le textile, renferme à la fois les réactifs requis pour la fonctionnalisation de la CD et ceux pour l'activité antimoustiques.

L'acquisition de l'activité antimoustiques peut être également obtenue par un procédé en « deux étapes ». Dans celui ci, le textile brut est d'abord fonctionnalisé par la CD selon la technique développée dans le quatrième chapitre, puis dans une deuxième étape, nous imprégnons le textile porteur de CD par une formulation insecticide (figure 6).

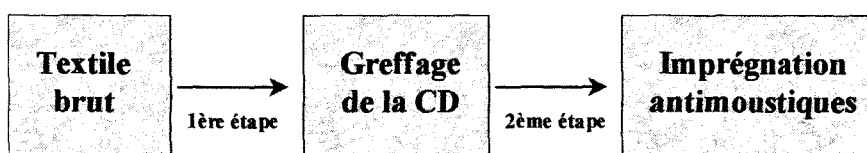


Figure 6 : Fonctionnalisation antimoustiques en « deux étapes ».

Enfin la dernière approche développée est un mélange des deux précédentes, elle fait appel à la fonctionnalisation par empreinte.

Dans la première étape, le textile subit un traitement similaire à celui de la méthode du « complexe *in situ* ». Dans une deuxième étape, l'insecticide présent sur l'échantillon est ôté par une phase d'extraction et enfin dans une troisième étape, il est réimprégné de la même manière que dans le procédé en « deux étapes », par la formulation insecticide.

### 3.3.1 Procédé en « une étape »

#### 3.3.1.1 Méthode du « complexe pré-synthétisé »

Que ce soit sous sa forme brute ou complexée, la CD comporte toujours des fonctions hydroxyles sur sa périphérie pour la réaction d'estérification avec les PCA. De plus le composé d'inclusion offre la possibilité de réduire les risques allergiques liés à l'utilisation des pyréthrinoides, de rendre une manipulation et un stockage plus aisé du produit et enfin d'augmenter la solubilité de ces substances. C'est pourquoi il est intéressant d'envisager son greffage direct.

##### 3.3.1.1.1 Préparation du complexe

Le mode opératoire de la préparation du complexe est basé sur celui décrit par Mifune<sup>3</sup>, qui a synthétisé des complexes d'inclusion avec les pyréthrinoides naturels et synthétiques, renfermant de 0,5 à 1,5 moles d'insecticide par mole de CD. Ils sont stables à une extraction à l'eau ou par Soxhlet de 24 heures à l'éther, mais également au rayonnement UV et assurent enfin une prolongation de l'activité insecticide par rapport aux substances seules.

La préparation se réalise en trois étapes :

◆ Dans la première, 5 grammes de  $\beta$  CD sont mis sous agitation (750 trs/min) en présence de 11 mL d'eau durant une nuit. Durant les premiers temps, nous ajoutons des petites quantités d'eau au mélange pour que ce dernier reste sous une forme pâteuse.

◆ A cette préparation, 0,5 grammes de perméthrine préalablement dissous dans 1 mL d'isopropanol et 1 mL d'eau et mis sous émulsion par passage à l'agitateur vortex, sont introduits. Ceci en quatre fois séparées de 15 minutes, la quantité totale de perméthrine ajouté est égale à 2 grammes.

♦ La réaction de complexation est poursuivie sous agitation durant 5 heures. Le composé est récupéré, séché une nuit à 60°C et pesé. Nous obtenons une masse de 6,5 grammes (93%).

### 3.3.1.1.2 Caractérisation du complexe

#### ♦ Spectroscopie IR

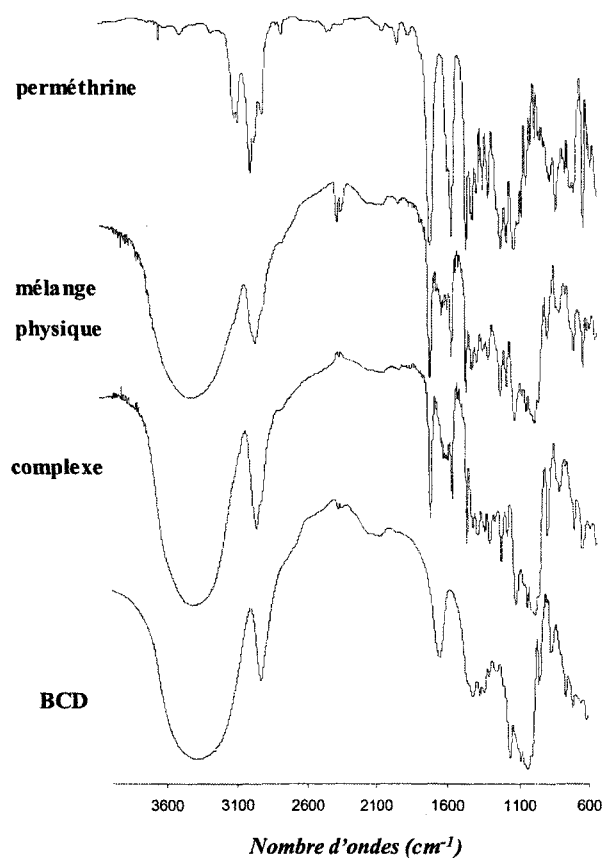


Figure 6 : Spectres IR de la  $\beta$  CD, du complexe, du mélange physique perméthrine/CD et de la perméthrine.

Dans les spectres du complexe ou du mélange physique CD/perméthrine, la présence de la CD se retrouve par les bandes à 3500  $\text{cm}^{-1}$  et le massif centré à 1100  $\text{cm}^{-1}$ , quant à la perméthrine, trois pics à 1625, 1700 et 1850  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent.

#### ♦ Analyse élémentaire

La teneur en chlore a été trouvée égale à 4,63%. La molécule de perméthrine possède deux atomes de chlore dans sa structure ce qui nous donne un complexe de composition

massique en insecticide et en CD de 25,5 et 74,5 % respectivement. Soit un complexe de stœchiométrie 1 : 1.

### 3.3.1.1.3 Imprégnation

La fonctionnalisation par le complexe a été testée par les deux techniques d'imprégnation décrites précédemment. A savoir par la technique « en défaut », qui consiste à préparer une solution aqueuse de CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ /complexe (proportion X/Y/Z) et dont le volume est ajusté pour chaque type de textile. Après son imprégnation, l'échantillon est séché à plat à l'air libre puis greffé.

La deuxième technique est celle dite « par excès ». Elle part d'une solution aqueuse renfermant le CTR, le  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  et le complexe, avec pour proportion 6/3/1 et le tensioactif BX. Ensuite la procédure traditionnelle de la fonctionnalisation est appliquée.

### 3.3.1.2 Méthode du « complexe *in situ* »

De nouveau nous avons confronté la technique « par défaut » avec celle « par excès ».

#### 3.3.1.2.1 Protocole expérimental de la technique « par défaut »

Le principe repose sur la préparation d'une part de la solution de l'agent actif (solution A). Etant insoluble dans l'eau, il est dissous dans l'acétone. D'autre part de la solution (solution B) renfermant le polyacide (CTR), le catalyseur ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) et la CD. A celle ci nous ajoutons du BX (tensioactif) procurant une stabilisation de l'émulsion lors du mélange de A dans B.

L'émulsion est réalisée en plaçant A dans B pendant 10 minutes sous agitation à l'aide d'un agitateur mécanique (400 trs/min) pour les tissus bariolés et pendant une minute sous agitateur vortex pour le cas des moustiquaires. L'échantillon est alors imprégné par l'émulsion fraîchement synthétisée et est laissé en contact pendant 10 minutes dans un récipient fermé (boite de pétri pour les moustiquaires et sac plastique pour les tissus bariolés) pour atteindre l'absorption de toute la formulation. Ensuite il s'agit des étapes classiques du greffage de la CD, à savoir la phase d'exprimage, la phase de séchage à 90°C et la fixation à haute température.

A noter que dans ce cas, le textile une fois qu'il a tout absorbé la solution, n'est pas séché à plat à l'air libre mais suit une phase d'exprimage et un séchage à 90°C, contrairement à la méthode du « complexe pré-synthétisé ».

### 3.3.1.2.2 Protocole expérimental de la technique « par excès »

Le schéma réactionnel appliqué est décrit ci dessous :

1) 6 grammes (10% w/v) de CTR, 1,5 g (3% w/v) de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  et la masse calculée de CD sont dissous dans 50 mL d'une solution aqueuse à laquelle 0,25 mL d'agent mouillant Baystabil et du tensioactif BX ont été préalablement ajoutés. La masse de CD est déterminée de sorte à aboutir à un rapport molaire de deux équivalents de CD pour un de perméthrine.

2) Le tout est placé sous agitateur magnétique (720 trs/min) et chauffé au bain-marie à 50°C.

3) 0,5 grammes de perméthrine sont mis en solution dans 5 mL d'isopropanol.

4) Cette solution est additionnée goutte à goutte à la première et la préparation continue à être agitée pendant 10 minutes.

5) Les phases classiques de la fixation de la CD peuvent être alors appliquées

Foulard (1,5 ; 2,5 (moustiquaire) ou 2 (tissu bariolé))

Séchage 90°C 1,5 min (moustiquaire) ou 3 min (tissu bariolé)

Greffage 180°C 5 min

### 3.3.2 Procédé en « deux étapes »

Les objectifs de ce travail sont tout d'abord l'optimisation du taux de greffage pour obtenir un taux de greffage optimum, tout en évitant des taux de réticulation trop importants, synonymes de forte réduction des propriétés complexantes des CD (étape réalisée dans le chapitre 6). Ensuite la réalisation d'une formulation d'insecticide stable, non demandeuse de produits toxiques et onéreux et compatibles au maximum avec les conditions requises pour la conception d'un composé d'inclusion avec la CD.



### 3.3.2.1 Formulation de l'agent antimoustiques insecticide

Les pyréthrinoides synthétiques possèdent une très faible solubilité dans l'eau, milieu le plus adéquat pour la complexation avec la CD. Nous avons testé différentes formulations qui permettent d'une part la dissolution de l'insecticide et d'autre part qui ne font pas appel à des additifs, capables de rentrer en compétition avec la perméthrine pour l'inclusion ou de gêner la complexation CD/perméthrine.

La littérature décrit plusieurs exemples de la réalisation de la complexation avec la CD dans des milieux organiques tels que certains alcools, le diméthylsulfoxyde ou le diméthylacétamide. Nous avons mis à profit cette propriété dans le cas de la perméthrine en concevant des préparations renfermant des proportions variables en eau et en cosolvant (isopropanol, acétone, DMF, DMSO) et consistant à solubiliser l'insecticide dans la phase organique puis d'ajouter cette dernière dans la phase aqueuse. L'obtention d'une émulsion stable ou d'une solution limpide requiert soit des conditions défavorables pour la complexation, c'est à dire un pourcentage de 80 % en solvant organique, soit des conditions non réalisables à grande échelle du fait de l'emploi de solvants onéreux et toxiques. Par exemple un mélange 60/40 de DMSO/eau produit une solution limpide, cependant il est impensable d'utiliser cette formulation sur des textiles.

Nous nous sommes alors tournés vers les tensioactifs non ioniques tels que le BX ou le Brij, possédant une très faible association avec la CD. Malgré l'emploi de ces tensioactifs, le travail dans l'eau pure n'est toujours pas possible. En revanche si nous ajoutons de l'acétone à hauteur de 20% (v/v), l'émulsion est stabilisée.

Pour la suite de l'étude nous procéderons dans la plupart des cas à la solubilisation d'une masse déterminée d'insecticide dans 20% d'acétone à l'aide d'un agitateur vortex. Cette préparation sera alors additionnée à la phase aqueuse dans laquelle le tensioactif BX a été dissous. Enfin le tout sera passé à l'agitateur vortex avant d'être utilisé rapidement.

### 3.3.2.2 Formulation de l'agent antimoustiques répulsif

Comme le DEET ou le R35/35 possèdent une meilleure compatibilité avec l'eau, une formulation stable blanche est réalisée en ajoutant uniquement le tensioactif BX dans l'eau et ne nécessitant pas la présence de solvants organiques.

### 3.3.3 Procédé par fonctionnalisation par empreinte

#### 3.3.3.1 Principe

Une large gamme d'applications analytiques, biologiques<sup>4</sup> et pharmaceutiques<sup>5</sup> fait déjà appel à ce procédé. La méthode consiste à créer un support généralement sous forme polymère capable de développer une très bonne reconnaissance sélective de petites molécules telles que par exemple le cholestérol. Cette reconnaissance est réalisée à partir d'interactions entre les groupements fonctionnels complémentaires du support et du substrat.

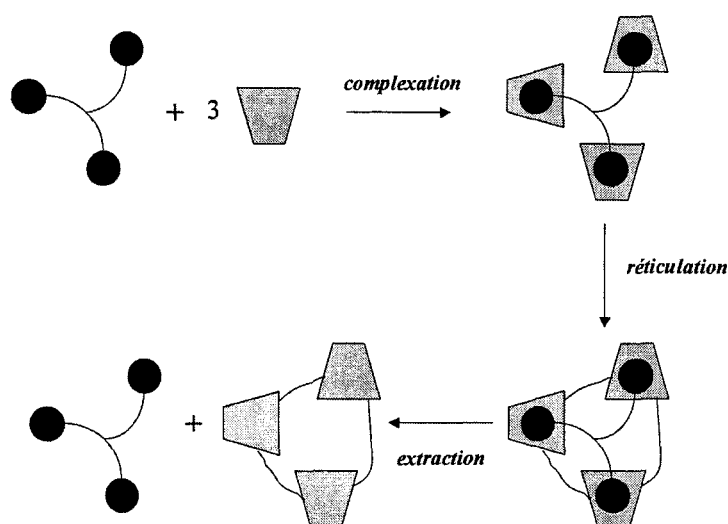


Figure 7 : Représentation schématique du principe de fonctionnalisation par empreinte.

Le principe décrit par la figure 7, est basé sur trois étapes. Dans la première, les CD prennent position sur les sites de complexation du substrat. Lors de la seconde étape, nous réalisons la synthèse du polymère en présence de la molécule active. Ainsi la polymérisation fige la position des CD. La dernière consiste à éliminer le substrat par extraction. Cette dernière laisse les CD vides et disponibles pour une capture sélective du substrat, qui s'effectuera lors d'une réimprégnation ultérieure du matériau par une solution contenant le substrat.

En résumé nous effectuons une polymérisation « sur mesure ».

Pour notre étude, cette méthode apporte plusieurs avantages. D'une part, la polyfonctionnalité de la CD lui autorise de réagir un grand nombre de fois avec le CTR.

Comme nous avons pu l'observer lors du dosage de la CD par la PP, ce phénomène obstrue plus ou moins l'entrée de la cavité, il procure alors une moins bonne accessibilité des CD à la PP et donc à toutes autres molécules et pourrait rendre la présence de CD sur le textile inactive pour la complexation de l'insecticide. Avec les polymères empreintes, nous occultons cet effet, il y aura plus de cavités disponibles à l'encapsulation de la perméthrine réintroduite.

D'autre part les procédés à partir du complexe « pré-synthétisé » ou « *in situ* » éliminaient partiellement cet inconvénient mais le traitement thermique à hautes températures pourrait endommager l'insecticide, par conséquent les polymères empreintes permettront de substituer l'insecticide potentiellement dégradé par une nouvelle molécule active.

### 3.3.3.2 Mode opératoire

90 à 100 mg de perméthrine sont dissous dans 4 mL d'acétone (20%) puis mélangés à l'aide d'un agitateur vortex, à 16 mL de solution aqueuse renfermant le réticulant (CTR), le catalyseur ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) et la  $\beta$  CD, à hauteur respectivement de 10,3 et 10 % (w/v) et enfin le tensioactif BX. La moustiquaire est imprégnée par cette formulation, foulardée (foulard (1 ; 2,5)), séchée à 90°C pendant 1,5 minutes et greffées à 180°C pendant 4 minutes.

L'élimination de l'insecticide est effectuée par Soxhlet dans le méthanol (250 mL) pendant une heure et demi. Quant à la réimprégnation, elle reprend la méthode du greffage en deux étapes. A savoir, l'échantillon est imprégné par un mélange composé de 90 à 100 mg de perméthrine dissous dans 4 mL d'acétone, mélangé à 16 mL d'eau plus du tensioactif BX. L'étoffe est ensuite foulardée et séchée à plat à l'air libre.

## IV EFFICACITE DES DIFFERENTS MODES DE PREPARATION

### 4.1 Procédé en « une étape »

#### 4.1.1 Greffage du complexe « pré-synthétisé »

#### 4.1.1.1 Sur moustiquaires polyester

L'objectif premier de la présente manipulation est de voir si le procédé de greffage de la CD par les PCA, peut s'appliquer au greffage du complexe « pré-synthétisé ». Pour cela nous avons tenter de fonctionnaliser des moustiquaires en polyester, soit par le procédé « en excès » (PM<sub>1</sub>), soit par le procédé « en défaut » (PM<sub>2</sub> à PM<sub>5</sub>).

La deuxième étape consiste à évaluer le potentiel antimoustiques du greffage du complexe « pré-synthétisé ». Pour ce faire, nous nous proposons de comparer l'activité d'un échantillon greffé (PM<sub>2</sub> ou PM<sub>4</sub>) avec son homologue non greffé mais uniquement imprégné par la même concentration en complexe (PM<sub>3</sub> ou PM<sub>5</sub>).

Echantillon	Gain de poids (%)
PM <sub>1</sub>	10,53

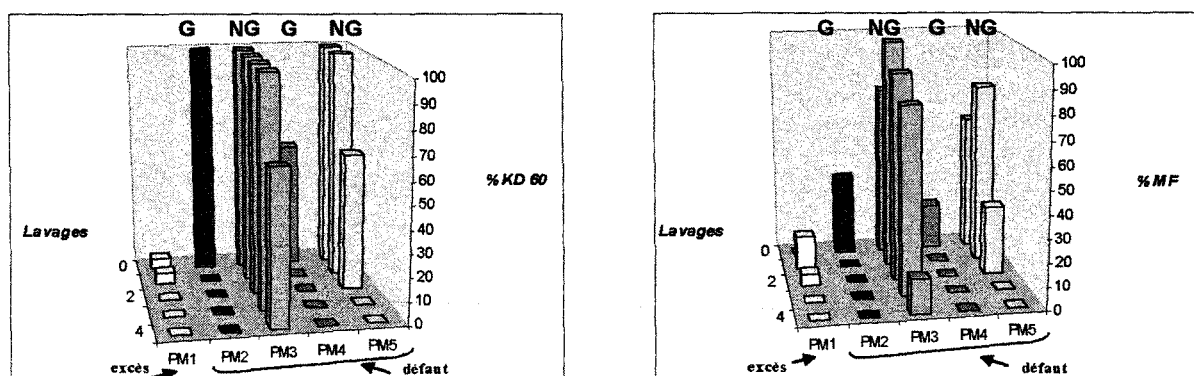
Tableau 2 : Résultats du greffage par la méthode « en excès » (foulard(1 ;2) séchage 1,5 min 90°C et fixation 5 min 180°C).

Echantillon	Formulation	Gain de poids (%)
PM <sub>2</sub>	10/3/10	29,2
PM <sub>3</sub>	0/0/10	-
PM <sub>4</sub>	5,5/3/3	9,1
PM <sub>5</sub>	0/0/3	-

Tableau 3 : Résultats du greffage par la méthode « en défaut » (fixation 5 min 180°C).

Quelquesoit la méthode employée, il est possible de greffer la CD sous sa forme complexée. Il est difficile toutefois d'évaluer la part de matière réellement greffée sur l'étoffe, puisque étant donné qu'elle n'a pas été lavée, elle comporte encore les réactifs qui n'ont pas réagi.

L'efficacité de ces divers échantillons est testée sur les moustiques et est suivie durant quatre lavages.



Graphique 9 : Evolution du pourcentage de KD 60 et de la MF en fonction du nombre de lavages pour les moustiquaires (G=échantillon greffé et NG=échantillon imprégné).

Le textile issu de la méthode « par excès » (PM<sub>1</sub>) procure les moins bons résultats. D'une part son efficacité est mesurable seulement jusque deux lavages contre quatre pour ceux issus de la méthode « par défaut ». D'autre part même sans lavage, il ne procure qu'une activité faible voire nulle.

Les raisons sont que premièrement la quantité de complexe fixée est moins importante et que deuxièmement la formulation d'imprégnation contenant de l'isopropanol, a pu produire la libération de la perméthrine du composé d'inclusion.

Quant aux échantillons de la méthode « par défaut » (PM<sub>2</sub> à PM<sub>5</sub>), la comparaison entre les imprégnés et les greffés nous permet de constater que les greffés ne présentent aucune résistance, puisqu'un seul lavage suffit pour supprimer l'activité insecticide (le KD 60 ou la mortalité fonctionnelle sont nuls). De plus activité initiale est faible en ce qui concerne la MF.

La différence entre les échantillons greffés (PM<sub>2</sub> et PM<sub>4</sub>) et ceux imprégnés (PM<sub>3</sub> et PM<sub>5</sub>) est due au passage à haute température. Ce dernier pourrait entraîner la modification de la perméthrine en un produit inactif et ainsi expliquer la supériorité des échantillons imprégnés.

Enfin le fait que le procédé par complexe « pré-synthétisé » donne d'aussi mauvais résultats est imputable soit que l'insecticide n'a pas été appliqué sur le textile à cause d'une absorption incomplète de la formulation ou d'une dégradation de l'agent actif, soit que la stabilité du complexe CD/perméthrine est trop élevée et ne permet pas la biodisponibilité du principe actif.

Pour confirmer cette dernière hypothèse, nous avons réalisé le dosage HPLC d'un tissu bariolé greffé par le complexe « pré-synthétisé ».

#### 4.1.1.2 Sur tissu bariolé coton/polyester

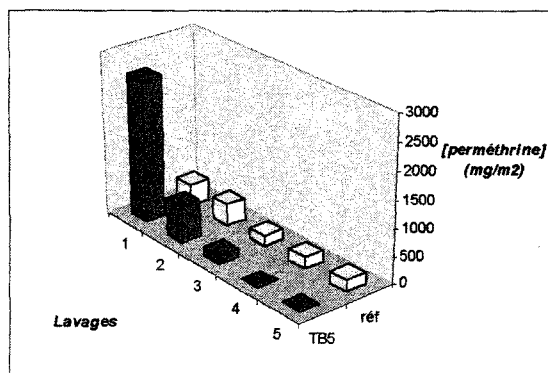
Echantillon	Méthode	Formulation	% complexe greffé	Traitement
TB 5	« en défaut »	10/3/10	10,2	Lavage classique

Tableau 4 : Résultats du greffage du complexe pré-synthétisé sur tissu bariolé. (séchage à l'air libre 3 H et greffage 180°C 5 min).

Il découle de ce tableau 4 d'une part que le bain d'imprégnation doit renfermer une proportion en complexe élevée si nous voulons obtenir un bon greffage et donc une quantité de perméthrine suffisante et d'autre part que la phase d'exprimage réduit d'un facteur 5 le gain de poids. De plus ces valeurs sont surestimées puisque les étoffes n'ayant pas subi de lavage après traitement, les réactifs en excès sont toujours présents.

Son efficacité sera déterminée par dosage HPLC après une succession de lavages domestiques en machine.

Après 0, 1, 5, 30 et 50 lavages, un prélèvement est effectué sur l'échantillon et est analysé en HPLC pour donner la quantité de perméthrine restante. Les résultats sont comparés à une référence (ref) qui symbolise la concentration en perméthrine restante que doivent atteindre les étoffes, si nous voulons que la méthode d'imprégnation fournisse des textiles à activité antimoustiques suffisante et qu'elle soit homologuée par l'Armée.



Graphique 10 : Concentration en perméthrine résiduelle en fonction du nombre de lavages pour le tissu bariolé greffé par le complexe « pré-synthétisé ».

En dépit d'une concentration surfacique de départ très élevée, la tenue aux lavages est inférieure à 5 lavages. Nous pouvons donc déduire du graphique 10, que l'absence d'activité antimoustiques n'est pas la conséquence de la trop grande stabilité du complexe, puisque le dosage HPLC n'a pas révélé la présence de perméthrine au fil des lavages.

#### 4.1.1.3 Conclusion

Le greffage de la CD sous sa forme complexée avec la perméthrine est réalisable par polycondensation avec les acides polycarboxyliques, aussi bien sur le coton que sur le polyester. Néanmoins les gains de poids atteints sont inférieurs à ceux obtenus pour les CD natives, même si la formulation renferme un taux élevé de complexe. La forme présentée par le complexe doit entrer en jeu dans la diminution du taux de greffage. En effet le complexe synthétisé n'est que faiblement soluble dans l'eau, par conséquent les solutions d'imprégnation sont moins homogènes et la diffusion des divers réactifs au cœur des fibres est alors réduite. Les PCA solubles réagissent préférentiellement avec les fibres, quant au complexe, il est bloqué à la surface, ne se condense que faiblement et disparaît au fil des lavages successifs.

Quant à l'activité antimoustiques, elle ne se voit pas améliorée par la présence du complexe sur les fibres. Ce dernier greffé ne résiste qu'à un lavage par contre, sa simple imprégnation procure une efficacité jusque quatre lavages. Toutefois une performance insuffisante comparée aux matériaux déjà existants.

L'interprétation vient du fait que premièrement les quantités de perméthrine résiduelles sur le tissu sont inférieures à la concentration minimale nécessaire à une activité. Deuxièmement la prédominance de l'imprégnation sur le greffage est la résultante des quantités déposées différentes mais également que l'estérification entre le PCA et le complexe produit un réseau, où il est possible que des pontages obstruant la cavité soient présents et empêchent ainsi la libération de la perméthrine.



#### 4.1.2 Greffage du complexe « synthétisé *in situ* »

##### 4.1.2.1 Imprégnation par la méthode « en défaut »

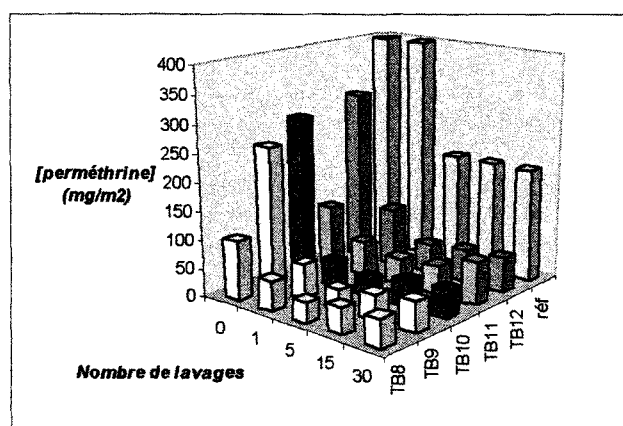
La formulation est constituée de 27 mL d'eau dans lesquels le mélange ternaire CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/CD (10/3/10 (w/v)) et le tensioactif BX ont été préalablement dissous. A ces derniers, 30 mg de perméthrine dissoute dans 3 mL d'acétone sont ajoutés. Les tissus bariolés sont foulardés (foulard (1,5 ; 2), séchés à 90°C pendant 3 minutes et greffés à 180°C pendant 5 minutes.

L'étude consiste à comparer les CD natives ainsi que deux dérivés vis à vis de la formation et de la fixation du complexe CD/perméthrine et de voir si le procédé par « complexe *in situ* » procure une activité antimoustiques.

Echantillon	CD	Gain de poids (%)
TB8	α	16,9
TB9	β	15,6
TB10	γ	14,8
TB11	HP β	14,2
TB12	RAMEB β	13,1

Tableau 5 : Greffage du « complexe *in situ* » par la méthode « par défaut » pour les tissus bariolés.

Les gains de poids sont juste un titre indicatif non relatif à la quantité réelle de CD ou complexe CD/perméthrine fixée sur le textile, en effet comme aucun lavage n'a été effectué, les réactifs non fixés sont toujours présents.



Graphique 11 : Concentration en perméthrine résiduelle en fonction du nombre de lavages pour les tissus bariolés greffés par le « complexe *in situ* » par la méthode « en défaut ».



Plusieurs points ressortent du graphique II. Le premier est qu'aucune fonctionnalisation par les diverses CD n'apporte une amélioration à la tenue de l'insecticide au lavage. En effet même avant lavage, les échantillons sont dotés d'une concentration surfacique inférieure à celle requise par les normes de l'Armée (ref). Le deuxième est bien que la proportion en perméthrine initiale soit ajustée pour 1000 mg/m<sup>2</sup>, les échantillons présentent dans le meilleur des cas, que le tiers de cette quantité. Enfin selon la CD employée, seule la concentration initiale change, les performances après lavages sont toutes équivalentes.

L'impact de la nature de la CD sur la rétention de l'insecticide n'a pu être démontré. En effet aucune n'a permis une concentration appréciable en perméthrine. La différenciation entre les CD pour la concentration initiale n'a pu être expliquée.

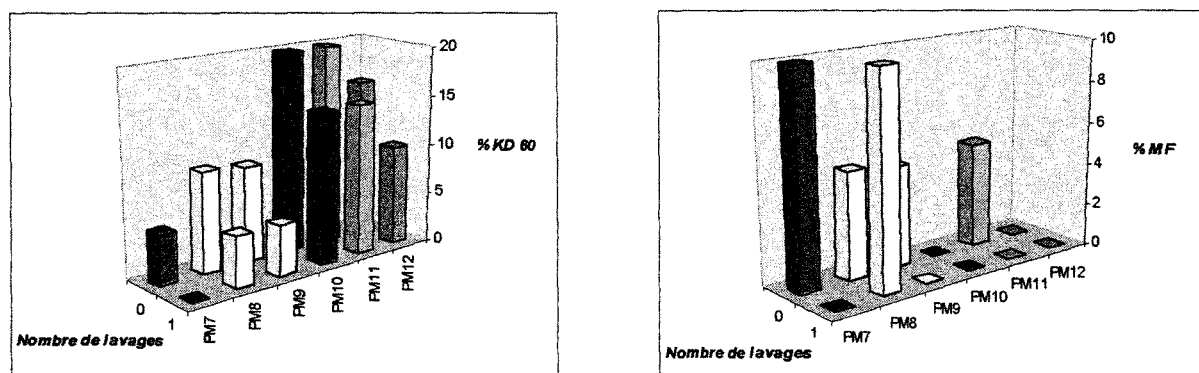
Le fait que les tissus bariolés possèdent à la base une concentration inférieure à celle recherchée, est la conséquence des passages à des températures élevées, produisant la dégradation probable de la perméthrine. Etant donné que cette dernière est introduite sur l'échantillon et que le dosage HPLC ne détecte qu'une faible proportion en perméthrine, laisse présager soit la perméthrine s'est évaporée malgré que l'analyse ATG réalisée sur la perméthrine, n'a montré aucune perte de masse pour des températures inférieures à 300°C. Soit que l'insecticide s'est transformé en ses énantiomères non actifs ou autres produits sans activité antimoustiques.

La mauvaise tenue de l'activité antimoustiques au lavage de la fonctionnalisation trouve son explication dans la mauvaise compatibilité du complexe pour l'eau. Comme le bain d'imprégnation renferme à la fois la CD et l'insecticide, il se forme dans la solution le complexe. Ce dernier étant peu soluble, il a plus de mal à diffuser à l'intérieur des fibres vis à vis du CTR ou de la CD libre. Par conséquent il n'est que peu lié ou pas lié de manière permanente aux fibres, d'où une résistance infime aux lavages.

#### 4.1.2.2 Imprégnation par la méthode « par excès »

Echantillon	CD	Gain de poids (%)
PM7	-	0
PM8	$\alpha$	10
PM9	$\beta$	11,6
PM10	$\gamma$	10,2
PM11	HP $\beta$	10,1
PM12	RAMEB $\beta$	8,6

Tableau 6 : Résultats du greffage du « complexe in situ » par la méthode « en excès » pour les moustiquaires.

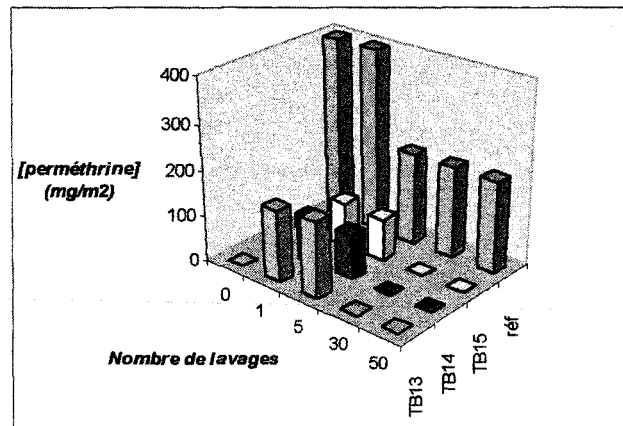


Graphique 12 : Evolution du pourcentage de KD 60 et de MF en fonction du nombre de lavages pour les moustiquaires greffées par le « complexe in situ » par la méthode « en excès ».

Quelquesoit la taille de la cavité ou la modification des CD, le greffage par formation du « complexe *in situ* » produit des échantillons inefficaces pour la lutte antimoustiques. Les valeurs de KD et de mortalité associées (même à l'état brut) sont très mauvaises, inférieures à 20% pour le KD et à 10% pour la MF. A posteriori, nous pouvions nous attendre à des performances inférieures à la méthode par défaut, puisque la concentration en perméthrine déposée par la méthode en excès est moins élevée. Car une partie de l'insecticide reste en solution et la masse introduite initialement est la même que celle utilisée lors de l'expérience précédente.

Echantillon	CD	Gain de poids (%)
TB13	$\beta$	5,1
TB14	HP $\beta$	3,4
TB15	RAMEB $\beta$	4,3

Tableau 7 : Résultats du greffage du « complexe in situ » par la méthode « en excès » pour les tissus bariolés.



Graphique 13 : Concentration en perméthrine résiduelle en fonction du nombre de lavages pour les tissus bariolés greffés par le complexe « in situ » par la méthode « en excès ».

L'étude menée sur les tissus bariolés du graphique 13, démontre de nouveau que la présence de CD dans la formulation et sur le textile n'octroie aucun effet bénéfique à la rétention de l'insecticide. En effet que ce soit après 0, 1, 5, 30 ou 50 lavages, les performances des échantillons fonctionnalisés sont très largement inférieures à celle requise au minimum pour l'usage militaire.

De plus il est difficile d'apprécier une différence d'activité entre la  $\beta$  CD et ses dérivés HP  $\beta$  CD et RAMEB  $\beta$  CD. Nous pouvons uniquement constater une très légère supériorité de la  $\beta$  CD.

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 6, le greffage de l'HP  $\beta$  CD est le plus important du fait de la meilleure réactivité de ce dérivé. Par conséquent l'HP  $\beta$  CD se retrouve probablement plus figée à l'intérieur du réseau tridimensionnel et ainsi ce phénomène gêne la rétention et/ou la libération de la perméthrine.

Quant au dérivé RAMEB  $\beta$  CD, les études sur le coton l'ont montré comme le moins réactif et n'ont mis en évidence qu'une très faible fixation. Par conséquent son complexe alliant en plus une mauvaise diffusion au cœur des fibres, le sera encore davantage.

#### 4.1.2.3 Analyse et interprétation

Quelquesoit la méthode de greffage employée (fixation du complexe « pré-synthétisé » ou « in situ ») et le procédé d'imprégnation (« en excès » ou « en défaut »), nous aboutissons toujours à des matériaux générateurs d'une activité antimoustiques

inférieures à celle de la référence et porteurs d'une concentration en insecticide très inférieure à celle appliquée avant le passage à hautes températures.

Il est évident que les températures élevées soient responsables de ces deux effets. Bien que le thermogramme ATG n'ait mis en évidence aucune perte de masse pour des températures inférieures à 300°C, l'insecticide subit une perte d'activité. Nous avons voulu confirmer cette hypothèse par deux études, l'une par évaluation sur moustiques, l'autre par dosage UV, afin de déterminer à partir de quelle température la perméthrine n'est plus active et donc de diminuer si possible, les températures de travail du greffage pour continuer à développer ces techniques de fixation.

#### 4.1.3 Résistance de la perméthrine à la température

Le principe de la manipulation consiste à imprégner des moustiquaires d'insecticide et d'évaluer la tenue vis à vis des différents traitements thermiques appliqués dans les diverses phases de travail : séchage à l'air libre, à 90°C ou greffage à 180°C.

La formulation d'imprégnation est constituée d'une phase aqueuse contenant le tensioactif BX, dans laquelle a été additionnée la préparation renfermant la perméthrine dissoute dans l'acétone. La concentration surfacique visée est 250 mg/m<sup>2</sup>. L'imprégnation est effectuée par le procédé « en deux étapes ». Une fois foulard, l'échantillon subit le traitement.

La persistance de l'insecticide sur le textile est quantifiée soit en mesurant le KD et la MF par tests biologiques, soit par dosage chimique UV de la perméthrine résiduelle.

Traitement	$\Delta m$ (g)	% KD 60	% MF
Séchage air libre	0,0202	100	40
Séchage 1,5 min 90°C	0,0209	100	52
Séchage 1,5 min 90°C et greffage 5 min à 180°C	0,0177	5	15

Tableau 8 : Résultats des tests biologiques de la tenue de la perméthrine aux hautes températures. ( $\Delta m = m_f - m_i$ , avec  $m_f$  la masse après traitement et  $m_i$  la masse après l'imprégnation de l'insecticide)

Traitement	T° de greffage (°C)	[perméthrine] (mg/m <sup>2</sup> )
Séchage air libre	-	174
Séchage 1,5 min 90°C	-	251
Séchage 1,5 min 90°C et greffage 5 min	150	0
Séchage 1,5 min 90°C et greffage 5 min	160	0
Séchage 1,5 min 90°C et greffage 5 min	170	0
Séchage 1,5 min 90°C et greffage 5 min	180	0
Séchage 1,5 min 90°C et greffage 5 min	190	0

Tableau 9 : Résultats de l'étude par dosage UV de la tenue de la perméthrine aux hautes températures.

Les deux séries d'expériences ci dessus mettent en évidence que le passage à des températures supérieures à 150°C est responsable de la disparition de l'insecticide (dosage UV) et de la perte d'activité antimoustiques (test biologique).

Deux hypothèses ont alors été émises. L'une considérant la transformation ou la dégradation thermique de la perméthrine en produits non insecticides. L'autre l'évaporation de la perméthrine. Etant donné que sur l'analyse ATG, aucune perte de masse n'est visible pour des températures inférieures à 300°C, la première hypothèse semblerait la plus probante. Néanmoins dans la littérature aucune référence ne parle de quelconque transformation de la perméthrine en fonction de la température. Par conséquent, la perte de l'activité antimoustiques des échantillons synthétisés en une étape, serait le fruit de l'évaporation de l'insecticide aux températures de travail.

La raison pour laquelle ce phénomène n'a pu être observé en ATG pourrait provenir des conditions opératoires différentes entre une expérience ATG et une imprégnation sur textile. En effet sur le tissu, la perméthrine est déposée sous forme d'une fine pellicule. Par conséquent, la surface de contact avec l'air est plus grande et donc il est aisé de l'évaporer. Tandis que lors de la mesure thermogravimétrique, la perméthrine est placée dans un creuset formant une épaisseur d'insecticide plus importante et une surface de contact très infime par rapport à un textile. D'où une réduction des risques de volatilisation et la non répercussion de ce phénomène sur le thermogramme.

#### 4.1.4 Conclusion

La combinaison en une étape de la synthèse du complexe CD/perméthrine et de sa fixation allie un gain de temps et une mise en œuvre simplifiée ainsi qu'une régulation plus aisée de la concentration en insecticide déposée. Toutefois les essais par différents procédés d'imprégnation n'ont permis d'atteindre des activités antimoustiques nettement inférieures à la référence.

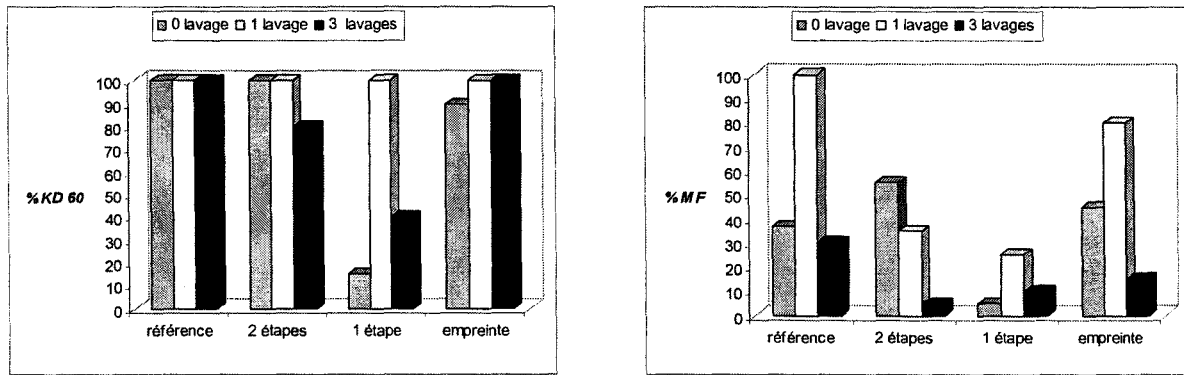
Ceci est le résultat de la trop faible tenue thermique de la perméthrine aux températures nécessaires à la réalisation du greffage. Par conséquent, pour notre étude nous avons abandonné la voie du « complexe pré-synthétisé » ou formé « *in situ* » au profit d'une méthode en « deux étapes ». Cette dernière réalise dans un premier temps la fixation de la CD et dans un deuxième l'application de l'agent actif.

#### 4.2 Fonctionnalisation par empreinte

L'objectif de cette expérience est de comparer le potentiel antimoustiques du procédé par fonctionnalisation par empreinte vis à vis des procédés « en deux étapes » et du « complexe synthétisé *in situ* ».

Echantillon	[perméthrine] (mg/m <sup>2</sup> ) mesurée par UV
Témoin	189
2 étapes	330
1 étape	0
empreinte	307

Tableau 10 : Concentrations initiales en perméthrine déposée sur les textiles pour les divers procédés.



Graphique 14 : Comparaison du KD 60 et de la MF pour les trois procédés d'imprégnation.

A l'exception de l'échantillon relatif au procédé en « une étape » (le seul où la perméthrine a été exposée à des hautes températures), les autres atteignent pour la première fois pour l'état brut et jusque trois lavages, un effet KD de 100%. Ce résultat prouve bien que le traitement thermique est bien la cause de la diminution d'activité.

Quant à la mortalité, elle est faible au départ puisque la concentration en perméthrine appliquée est telle que l'effet irritant domine l'effet insecticide, les moustiques par conséquent ne viennent pas en contact avec le matériau et donc ne s'empoisonnent pas. Ceci est confirmé par le fait que la mortalité augmente après un lavage, qui réduit le taux en principe actif, autorisant ainsi un atterrissage plus volontiers des insectes.

Parmi toutes les méthodes employées, c'est la fonctionnalisation par empreinte qui résiste le mieux aux lavages, néanmoins avec un niveau insuffisant car inférieur à la référence.

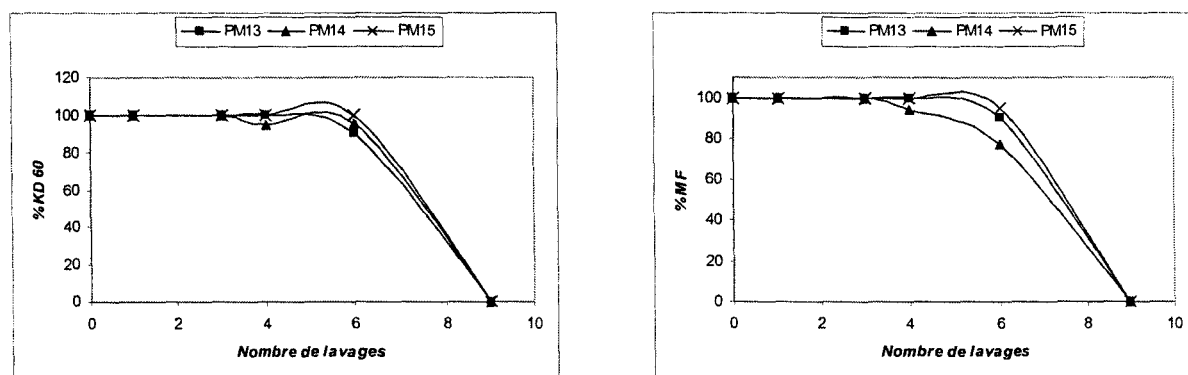
### 4.3 Greffage en « deux étapes »

#### 4.3.1 Milieu organique

Dans cette manipulation, la deltaméthrine est dissoute dans un mélange solvant organique et tensioactif renfermant la même concentration en deltaméthrine (200 mg/m<sup>2</sup>) et le même solvant (acétone). Cette formulation a été évaluée sur les moustiques pour une imprégnation sur textiles greffés par trois taux de  $\beta$  CD.

Echantillon	Conditions de greffage	% CD greffée	Composition du mélange d'imprégnation
PM13	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /βCD 10/3/10 5 min 180°C	15	Acétone/BX
PM14	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /βCD 10/3/10 2 min 170°C	3	Acétone/brij
PM15	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /βCD 10/3/4 3 min 170°C	6,5	Acétone/brij

Tableau 11 : Références des échantillons imprégnés de deltaméthrine dans un milieu organique.



Graphique 15 : Evolution du KD60 et de la MF en fonction du nombre de lavages pour les textiles imprégnés de deltaméthrine en milieu organique.

D'après le graphique 15, nous pouvons remarquer qu'une très faible résistance des échantillons fonctionnalisés. En effet après 6 lavages, ni d'activité KD, ni de MF ne sont mesurables. Bien que le taux de greffage des divers échantillons couvrent une large gamme de concentration en CD, de 3 à 15%, les courbes ne se différencient pas. Le fait que le textile soit porteur de plus ou moins de CD ne génère aucune amélioration.

Le fait de travailler en milieu organique n'induit probablement aucun complexation CD/deltaméthrine et par conséquent explique pourquoi les textiles apparaissent avec le même potentiel antimoustiques.

#### 4.3.2 Formulation Insect Ecran®

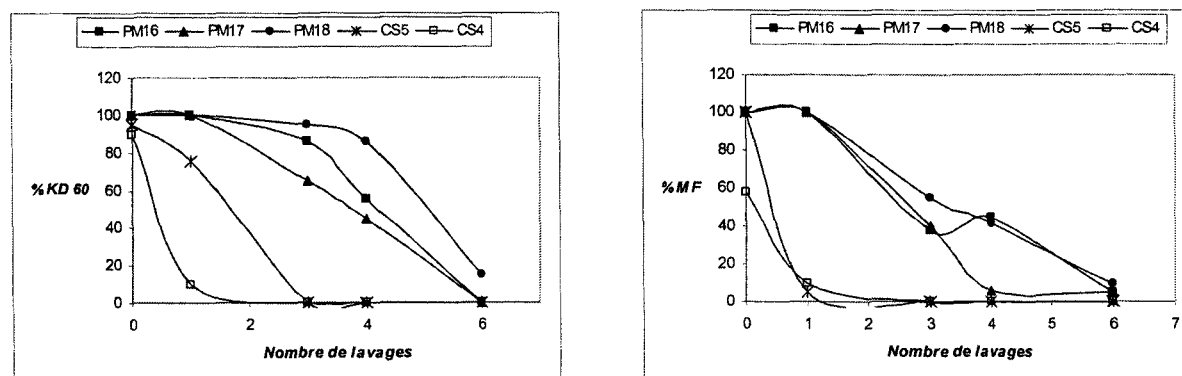
Ce produit est une émulsion commerciale à diluer dans l'eau à raison de 8,3 g/m<sup>2</sup> et est destinée pour l'imprégnation de vêtements.



Echantillon	Conditions de greffage	% CD greffée
PM16	CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 10/3/0 5 min 190°C	0
PM17	CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\beta\text{CD}$ 10/3/10 3 min 190°C	14,3
PM18	CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\beta\text{CD}$ 10/3/10 4 min 190°C	23,7
CS4	CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 10/3/0 3 min 190°C	0
CS5	CTR/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\beta\text{CD}$ 10/3/10 3 min 190°C	6

Tableau 12 : Références des échantillons imprégnés par la formulation commerciale *Insect Ecran*.

Le test consiste dans un premier temps à mesurer l'activité sur le coton standard et sur les moustiquaires en polyester, afin d'évaluer l'impact de la nature des fibres. Dans un deuxième temps, le rôle joué par le taux de CD présente sur les moustiquaires a été également étudié. Dans les deux cas, l'efficacité des échantillons fonctionnalisés par la CD (PM17, PM18 et CS5) sera comparée à celle de leurs homologues non porteurs de CD mais imprégnés également par la formulation (PM16 et CS4), qui serviront de référence.



Graphique 16 : Evolution du KD60 et de la MF en fonction du nombre de lavages pour les textiles imprégnés par la formulation *Insect Ecran*.

Que ce soit en terme de KD ou de MF, il est possible à partir du graphique 16 de ressortir plusieurs caractéristiques. Premièrement les supports à base de fibres synthétiques (PM 16, 17 et 18) procurent de meilleurs résultats, que ceux à base de fibres naturelles (CS4 et CS5). Les cotons ne fournissent aucune résistance puisque le KD et la MF diminuent rapidement dès le premier lavage. Tandis que les moustiquaires offrent une meilleure résistance, surtout en KD et en particulier pour le PM18, qui reste à 100% jusque quatre lavages. Quant à la MF, elle chute progressivement au-delà de deux lavages.

L'efficacité antimoustiques des fibres synthétiques vis à vis des naturelles vient de la nature du textile. En effet à la base le polyester est plus hydrophobe que le coton, par conséquent il développe plus d'affinités avec l'insecticide lui-même hydrophobe.

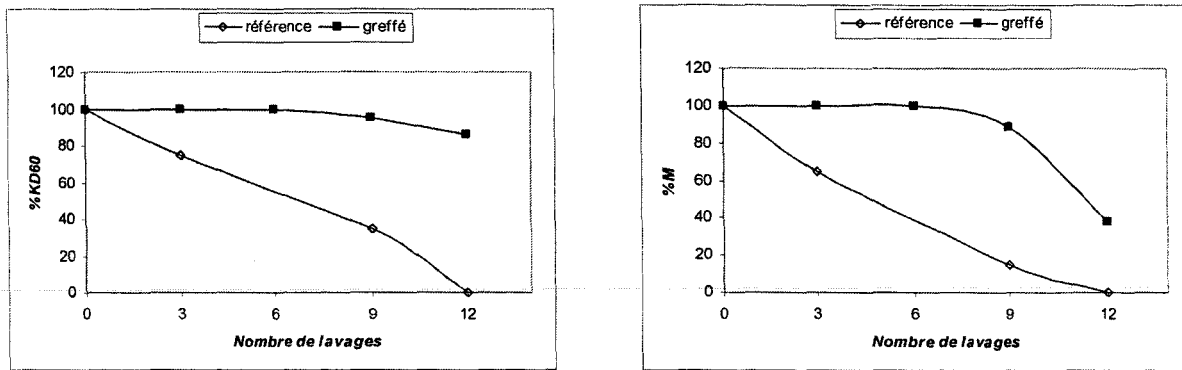
Deuxièmement l'amélioration apportée par la présence de CD semble être plus marquée dans le cas des fibres cellulosiques que dans le cas du polyester, notamment pour le KD. En effet pour les moustiquaires, les faibles variations entre le PM18 et le PM16 ne peut être exploitée, vu les incertitudes des tests biologiques. Alors que pour le coton, nous pouvons constater après deux lavages qu'un coton greffé possède encore 60% d'effet KD contre 0% pour la référence.

La conséquence est de nouveau la nature hydrophobe du polyester. Le coton brut étant hydrophile, il ne garde que faiblement l'insecticide. Le fait d'ajouter de la CD le rend plus hydrophobe d'où une meilleure affinité pour l'insecticide et un maintien plus tardif et plus visible de l'activité antimoustiques. Tandis que sur le polyester, la contribution de la CD est plus difficile à voir et doit entrer en compétition avec les interactions hydrophobes fibre/insecticide.

#### 4.3.3 Formulation aqueuse plus tensioactif

La formulation consiste à solubiliser la masse requise en deltaméthrine (0,2 % w/v) dans de l'acétone (5%) et de mélanger le tout à la solution aqueuse contenant 0,1 % de tensioactif BX, qui permet d'obtenir des solutions homogènes.

L'étude a été réalisée sur une moustiquaire greffée à hauteur de 20,1 % par le système CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/βCD. Une moustiquaire vierge imprégnée de la même solution insecticide a été utilisée comme référence.



Graphique 17 : Evolution du KD60 et de la MF en fonction du nombre de lavages pour les moustiquaires imprégnés de deltaméthrine en milieu majoritairement aqueux.

Parmi les trois expériences (milieu organique, formulation Insect Ecran ou formulation aqueuse), c'est la première fois que nous obtenons une résistance de l'activité jusque 12 lavages. De plus une nette différenciation entre la référence et l'échantillon fonctionnalisé par la CD est observée.

Ainsi en terme de KD, nous constatons une décroissance proportionnelle de l'efficacité de la référence en fonction du nombre de lavages. Plus le textile a été lavé, plus le KD est faible, il passe de 100 à 0% en l'espace de 12 lavages. Tandis que le tracé relatif à la moustiquaire porteuse de CD reste constant et égal à 100% tout au long de l'expérimentation.

L'évolution du pourcentage de mortalité pour la référence est similaire à celle du pourcentage de KD, la mortalité est inversement proportionnelle au lavage. A partir de 12 lavages, l'échantillon référence ne procure plus aucune activité. Quant à l'étoffe greffée, elle garde une action antimoustiques optimale jusque 9 lavages puis entame une décroissance. La mortalité diminue de 40% quand le nombre de lavages passe de 9 à 12.

En résumé, trois lavages suffisent à inhiber le potentiel insecticide de la référence, alors qu'il en faut quatre fois plus pour observer les signes de faiblesse de la moustiquaire porteuse de CD.

Le milieu étant majoritairement à base d'eau, les conditions requises pour la complexation sont présentes. La deltaméthrine hydrophobe, aura plus tendance à s'associer avec la CD. Par conséquent une fois encapsulée, elle se verra protégée des

lavages et ainsi nous avons un maintien plus prolongé dans le temps de l'activité antimoustiques.

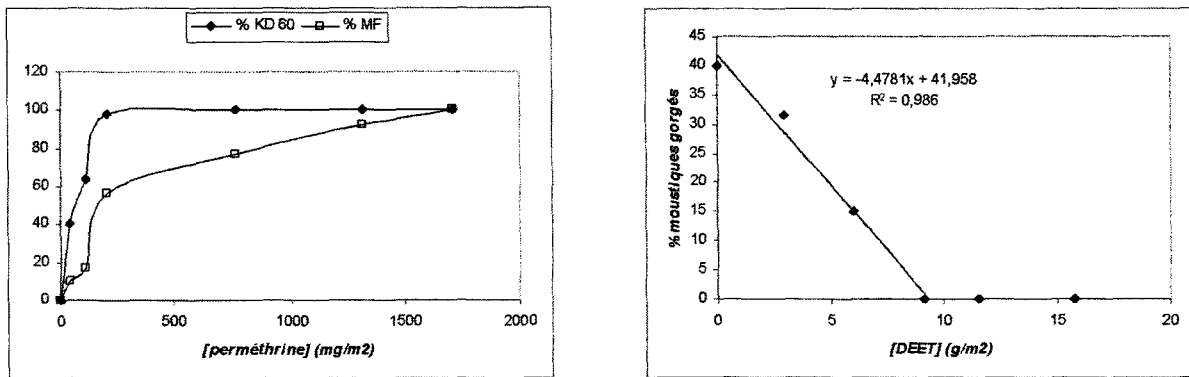
Comme nous avons pu le voir précédemment, le polyester brut par interaction hydrophobe, peut retenir l'insecticide par rapport aux lavages. Cependant l'association fibre/deltaméthrine n'étant réalisée que par de très faibles liaisons physiques, la résistance aux lavages s'amenuise. Le fait que cette dernière soit inférieure à celle de la moustiquaire greffée, démontre le rôle de la CD.

## V DEVELOPPEMENT DU PROCEDE EN « DEUX ETAPES »

Les travaux effectués dans le paragraphe précédent ont démontré que la nature du milieu de la solution d'imprégnation était un facteur déterminant dans la résistance de l'insecticide par les fibres. En effet si la formulation est organique, les échantillons ont une durée de vie aux lavages limitée et la présence de CD ne permet aucune amélioration. Par contre si la formulation est majoritairement aqueuse, le phénomène d'inclusion peut entrer en jeu et nous observons ainsi une différenciation entre le textile brut et le textile greffé. Par conséquent pour toutes les expérimentations qui suivront, nous réaliserons l'imprégnation par l'insecticide ou le répulsif à partir d'une solution préparée en mélangeant par agitateur vortex, d'une part 16 mL d'eau plus le tensioactif BX et d'autre part la préparation contenant la masse d'agent actif, dissoute dans 4 mL d'acétone (20% v/v).

### 5.1 Etalonnage de l'efficacité antimoustiques en fonction du taux d'imprégnation

L'objectif de cette étude est d'étudier le comportement des moustiques (% KD60, % MF ou % de moustiques gorgés), confrontés à des supports vierges (moustiquaire, coton, tulle de coton) imprégnés par une gamme assez large de concentration en DEET ou en perméthrine. Ceci permettra en connaissant la concentration en agent actif résiduelle sur l'échantillon déterminée par dosage, d'avoir une idée sur les performances de l'étoffe vis à vis des insectes.



Graphique 18 : Droites étalon pour la perméthrine sur moustiquaire et du DEET sur coton.

Nous pouvons observer pour la perméthrine que le KD et la MF adopte une similitude dans leur tracé. En effet, pour les faibles concentrations, ils sont proportionnels à la quantité en agent actif, plus la proportion croît, plus ils augmentent. Nous finissons par la stabilisation progressive à 100%. Elle se produit dès 250 mg/m<sup>2</sup> pour le KD et pour une concentration proche de 1500 mg/m<sup>2</sup> pour la MF.

Quant au DEET, des concentrations supérieures à 9 g/m<sup>2</sup> protègent totalement, aucun moustique gorgé n'a pu être recensé. Pour les concentrations comprises entre 0 et 9 g/m<sup>2</sup>, le pourcentage de moustiques gorgés est inversement proportionnel à la quantité en DEET, plus le textile comporte de répulsif, plus le nombre de moustiques ayant piqué chute. Etant donné que le DEET est destiné à des applications cutanées, aucunes données nous ont permis de vérifier la validité des résultats obtenus.

## 5.2 TAM à activité insecticide

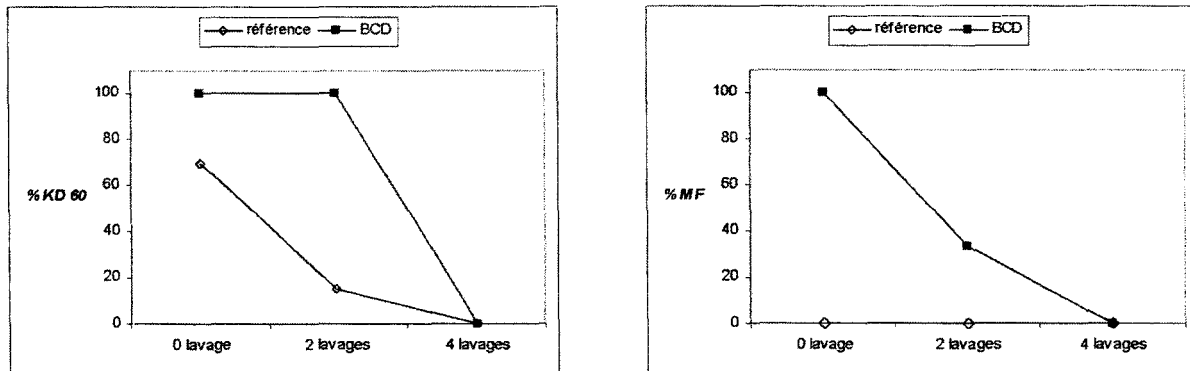
### 5.2.1 Evaluation biologique sur moustiques

#### 5.2.1.1 Résistance de l'activité antimoustiques aux lavages

##### 5.2.1.1.1 Sur tulle coton

Dans cette première expérience, nous allons comparer l'activité antimoustiques (% KD et % de MF), après une succession de lavages entre un tulle coton brut et un tulle coton greffé par la  $\beta$  CD (CTR/NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>/ $\beta$ CD 10/3/8 160°C 5 min), tous deux

imprégnés par la méthode « en excès » par la deltaméthrine de concentration voisine de 25 mg/m<sup>2</sup>.



Graphique 19 : Evolution du KD60 et de la MF en fonction du nombre de lavages pour le tulle coton imprégné par la deltaméthrine par le procédé en « deux étapes ».

D'après le graphique 19, le greffage de la CD octroie un meilleur KD vis à vis de la référence. En effet après deux lavages, il est encore égal à 100% contre 10% pour le tulle brut imprégné. Malgré qu'elle soit plus vite affectée que le KD, une mortalité fonctionnelle de 40% est encore mesurable après deux lavages pour le tulle porteur de CD, contrairement à la référence qui ne possède plus aucune activité insecticide. Cette observation laisse sous-entendre que ce résultat serait la conséquence de la réticulation du coton plutôt que celle du phénomène de complexation.

En effet, en greffant la CD sur le tulle, nous changeons l'état de surface de l'étoffe, nous réticulons entre elles les fibres. Ces dernières perdent alors partiellement leur propriété gonflante en présence d'eau, d'où l'apparition d'une certaine hydrophobicité de l'étoffe. Ce caractère hydrophobe inexistant dans le cas du coton brut, procure une meilleure affinité avec la deltaméthrine.

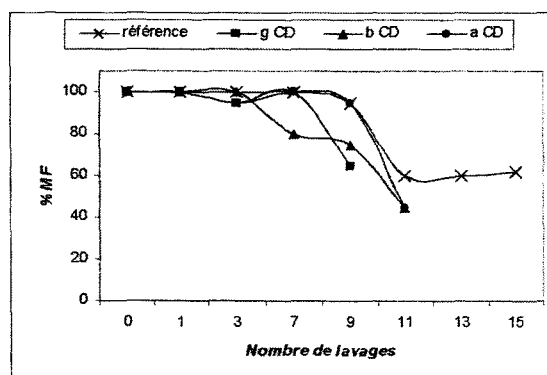
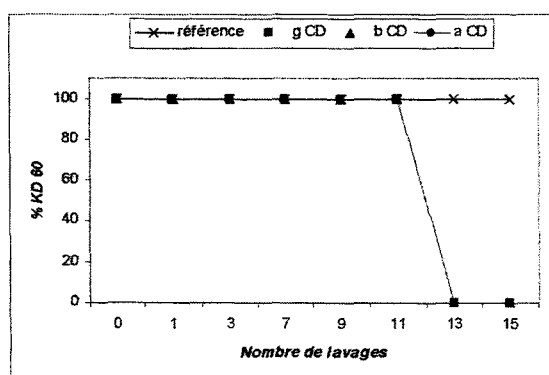
#### 5.2.1.1.2 Sur moustiquaire polyester

A partir de moustiquaires greffées par les trois CD natives ( $\alpha$  CD,  $\beta$  CD et  $\gamma$  CD), nous nous proposons d'étudier l'impact de la nature de la CD sur la maintien de l'activité insecticide après lavage, ceci pour deux pyréthrinoïdes, la deltaméthrine et la cyperméthrine.

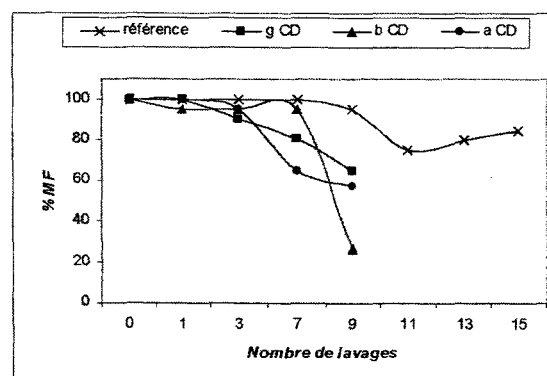
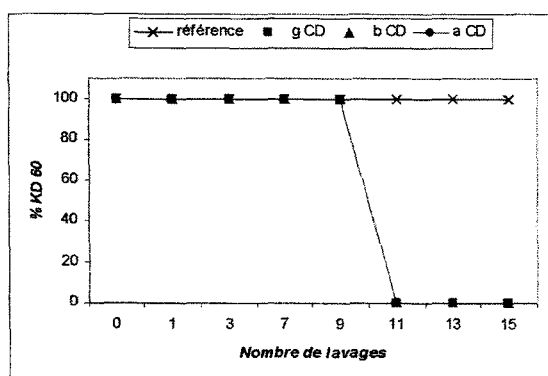
Les échantillons sont imprégnés par la méthode « en excès », à raison de 300 mg/m<sup>2</sup> en cyperméthrine et de 100 mg/m<sup>2</sup> pour la deltaméthrine.

CD greffée	Conditions de greffage	% CD greffée	Insecticide	[insecticide] (mg/m <sup>2</sup> )
Référence	-	-	Cyperméthrine	135
αCD	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /αCD 10/3/5 190°C 5 min	10	Cyperméthrine	357
βCD	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /βCD 10/3/5 180°C 2 min	10	Cyperméthrine	288
γCD	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /γCD 10/3/5 190°C 1 min	10	Cyperméthrine	323
Référence	-	-	Deltaméthrine	112
αCD	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /αCD 10/3/5 190°C 5 min	10	Deltaméthrine	110
βCD	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /βCD 10/3/5 180°C 2 min	10	Deltaméthrine	90
γCD	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /γCD 10/3/5 190°C 1 min	10	Deltaméthrine	102

Tableau 13 : Références des échantillons testés.



Graphique 20 : Evolution du KD60 et de la MF en fonction du nombre de lavages pour les moustiquaires imprégnées en « deux étapes » par la cyperméthrine.



Graphique 21 : Evolution du KD60 et de la MF en fonction du nombre de lavages pour les moustiquaires imprégnées en « deux étapes » par la deltaméthrine.

Les caractéristiques qui ressortent des graphiques 20 et 21 sont premièrement que tous les échantillons greffés maintiennent une activité antimoustiques jusqu'une dizaine de lavages, mais seules les références présentent une résistance qui s'étend au-delà de 16 lavages. Ceci aussi bien entre de KD que de MF. Ainsi nous remarquons au 11<sup>ème</sup> lavage un KD de 100% et une MF proche de 70% pour les références, contre un KD nul et une MF de 50% pour les étoffes porteuses de CD.

Deuxièmement le fait d'avoir changer de pyréthriinoïde n'apporte pas de différence notable de comportement. Les deux insecticides possèdent un potentiel antimoustiques important, 100% de KD et 70% de MF après 15 lavages pour les références. Les CD ont la même affinité pour les deux agents actifs et ne permettent nullement une meilleure rétention de l'un ou l'autre.

Enfin bien que les courbes relatives à la MF montrent des variations entre les diverses CD, il n'est pas envisageable de les attribuer à une quelconque supériorité entre une CD et l'insecticide. Etant donné qu'il s'agit de tests biologiques, les sources d'incertitudes sont nombreuses, elles sont responsables des écarts observés et nous permettent d'en conclure que toutes les CD sont équivalentes.

En résumé, comme nous avons pu le voir pour le coton, la présence de CD permet essentiellement une meilleure hydrophobicité du matériau par rapport à la référence, d'où une amélioration de l'affinité fibre/insecticide. Or le polyester brut étant hydrophobe à la base, fournit autant de possibilités d'ancrage à la deltaméthrine que le polyester fonctionnalisé. Par conséquent il ne se distingue pas des échantillons porteurs de CD. Les bonnes performances proviennent de la nature de la formulation elle-même, mais pas du greffage. Au contraire le greffage provoque une désactivation plus rapide.

#### 5.2.1.2 Résistance de l'activité au vieillissement à long terme des TAM

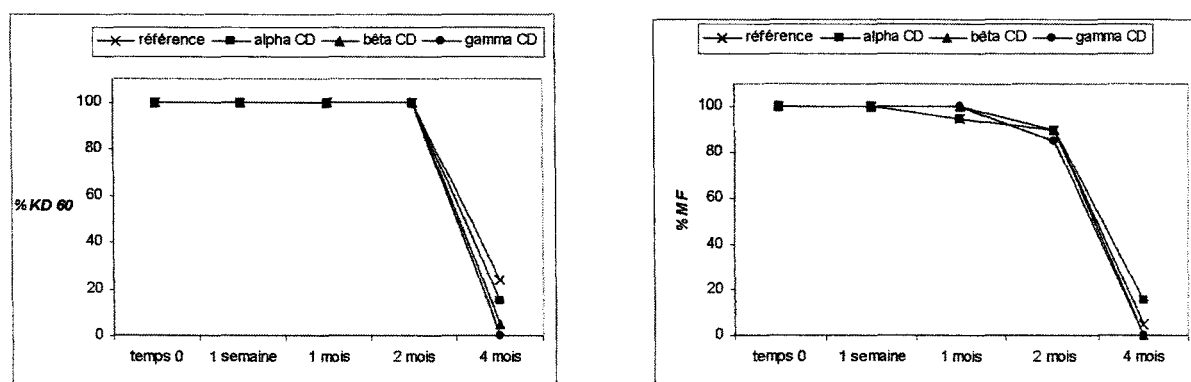
Des moustiquaires greffées par les trois CD natives à hauteur de 15%, ont été imprégnées par une même concentration en perméthrine par la méthode « en excès » et ont été laissées vieillir à l'air libre dans le laboratoire. Des relevés du KD et de la MF après une semaine, un, deux et quatre mois, ont permis de suivre l'évolution de l'activité



insecticide, c'est à dire comme nous l'avons décrit dans le 2<sup>ème</sup> paragraphe, de quantifier l'évaporation naturelle et/ou la dégradation photochimique de l'agent actif, après différents temps d'exposition.

Echantillon	CD	%CD greffée	[perméthrine] (mg/m <sup>2</sup> )
Référence	-	-	194
αCD	α	15	383
βCD	β	15	413
γCD	γ	15	348

Tableau 14 : Caractéristiques des textiles testés. Formulation CTR/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/CD de proportion, temps et température donnés pour obtenir 15 % de greffage.



Graphique 22 : Evolution du KD60 et de la MF en fonction du vieillissement pour les moustiquaires imprégnées en « deux étapes » par la perméthrine.

De cette étude, il est possible de déduire que la mortalité fonctionnelle est plus sensible au vieillissement que l'effet KD, puisqu'elle subit une perte de 10% dès un mois alors que le KD est constant durant deux mois. D'autre part, l'activité antimoustiques des divers échantillons est très bonne jusque deux mois d'exposition. Toutefois à partir de quatre mois, la référence et les textiles porteurs de CD perdent tous leur pouvoir de protection et présentent une évolution totalement similaire.

L'explication de ce phénomène est identique à celle formulée dans l'étude précédente.

### 5.2.2 Evaluation des TAM par dosage UV de l'insecticide

Le but de l'étude est de démontrer que le fait de fixer de la CD sur des moustiquaires peut augmenter la prolongation de l'activité antimoustiques vis à vis des lavages. Ceci a été effectué pour la perméthrine, imprégnée sur des moustiquaires porteuses de CD à des taux de greffage différents. La résistance de l'insecticide a été déterminée par dosage UV en fonction du nombre de lavages appliqués.

#### 5.2.2.1 Mode opératoire des lavages

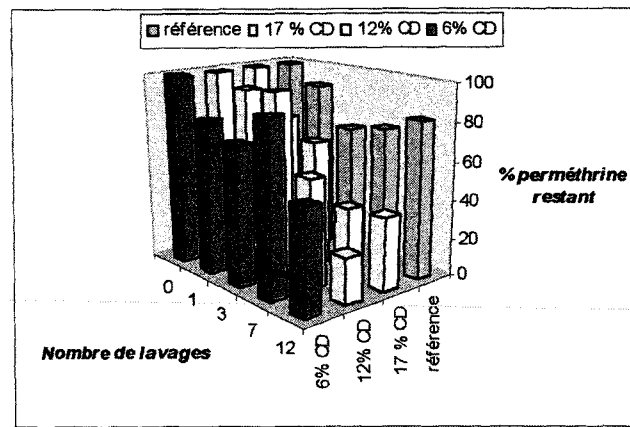
Le protocole opératoire du lavage suivi est sensiblement le même que celui décrit dans le 2<sup>ème</sup> paragraphe. Il consiste dans un premier temps à placer l'échantillon de 30x30 cm dans une bouteille plastique (1,5 L) contenant 500 mL d'eau à 40°C + 2 g/L de savon de Marseille, pendant 15 minutes sur banc vibrant et dans un deuxième temps à rincer les textiles par deux fois 500 mL d'eau froide pendant 10 minutes.

#### 5.2.2.2 Résultats

Nous avons cherché à étudier l'influence de la quantité d' $\alpha$  CD greffée sur des moustiquaires, sur la résistance de la perméthrine aux lavages.

Echantillon	Conditions de greffage	% CD	[perméthrine] (mg/m <sup>2</sup> )
Référence	-	-	177
6% CD	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /αCD 10/3/2 190°C 5 min	6	294
12% CD	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /αCD 10/3/5 190°C 5 min	12	345
17% CD	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /αCD 10/3/10 190°C 5 min	17	348

Tableau 15 : Caractéristiques des moustiquaires testées. Imprégnation par la méthode « en excès ».



Graphique 23 : Evolution de la concentration en perméthrine résiduelle en fonction du nombre de lavages sur moustiquaires.

Sur le graphique 23, nous pouvons voir que la concentration résiduelle diminue plus rapidement sur les textiles greffés que sur la référence. De plus dans le cas des textiles greffés, la résistance de la perméthrine aux lavages a tendance à diminuer lorsque le taux de CD augmente.

En effet moins le gain de poids est important, plus l'échantillon fonctionnalisé est résistant aux lavages et plus ses performances se rapprochent de celle de la référence. Ainsi les valeurs obtenues par la moustiquaire greffée à 6% sont que très légèrement inférieures à celle de la référence. Jusqu'au septième lavage, uniquement une perte de 20% de l'insecticide est visible, alors que pour les échantillons à 17 et 12% de CD fixée, les pertes sont respectivement de l'ordre de 60 et 40 %.

Deux caractéristiques sont déduites de cette étude. La première est le fait que le greffage soit néfaste à la tenue de l'insecticide, comme nous avons pu déjà le voir auparavant. Deuxièmement la CD ne joue son rôle uniquement dans le cas où les conditions de greffage du textile seraient moins poussées. En fait si nous nous référons à l'étude sur les polymères, nous avons pu remarquer que plus les conditions opératoires étaient drastiques, plus la réticulation était importante et plus le nombre de cavités libres d'accès était réduit. Il en est de même pour le copolymère enrobé autour des fibres, qui pour l'échantillon à 6% n'est que faiblement réticulé, d'où des cavités plus accessibles et la possible entrée en jeu des propriétés complexantes des CD.

### 5.3 TAM à activité répulsive

#### 5.3.1 Evaluation de l'activité antimoustiques vis à vis du vieillissement accéléré par dosage UV

Dans le cadre de cette étude, comme nous allons travailler avec le DEET, molécule très photolabile, il était judicieux de s'intéresser au comportement adopté par cette molécule imprégnée sur des moustiquaires vis à vis d'un vieillissement UV. Pour permettre une mise en évidence rapide et plus marquée, nous avons substituer la vieillissement naturel à l'air libre par un vieillissement accéléré au QUV, dont le principe est détaillé dans le 2ème paragraphe.

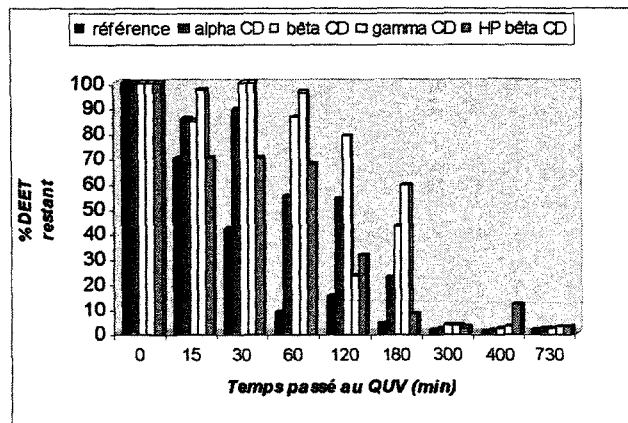
La manipulation consistera à exposer les TAM aux UVB à 50°C, à l'intérieur de l'armoire de vieillissement pendant des durées variables, et à doser (par UV) le DEET restant. Les moustiquaires sont imprégnées par la méthode « en excès » à une concentration en DEET voisine de 25 g/m<sup>2</sup>.

##### 5.3.1.1 Influence de la nature des CD

L'expérience consiste à comparer la capacité des diverses CD natives et du dérivé HP β CD. Les échantillons utilisés possèdent un taux de greffage de l'ordre de 10%.

Echantillon	Conditions de greffage	% CD greffée	[DEET] (g/m <sup>2</sup> )
Référence	-	-	13,4
αCD	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /αCD 10/3/5 190°C 5 min	12,1	24,4
βCD	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /βCD 10/3/5 180°C 2 min	10,1	29
γCD	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /γCD 10/3/5 190°C 1 min	9,2	21
HP βCD	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /HPCD 10/3/6 160°C 5min	12,2	28,2

Tableau 16 : Caractéristiques des moustiquaires testées. Imprégnation par la méthode « en excès ».



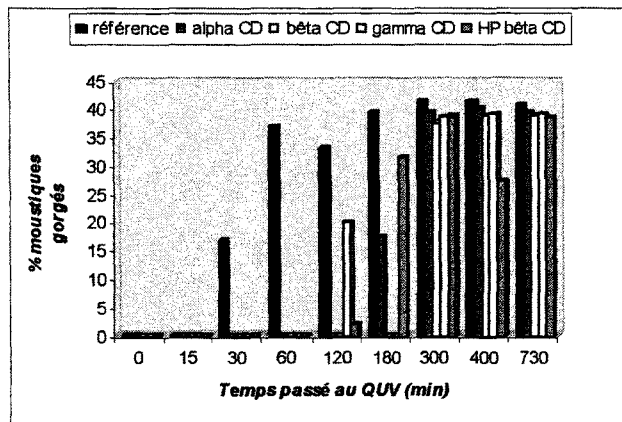
Graphique 24 : Pourcentage de DEET restant sur la moustiquaire en fonction du temps d'exposition au QUV et de la nature de CD.

Deux points ressortent du graphique 24. Tout d'abord la référence est la plus touchée par le vieillissement UV. En effet 30 minutes d'exposition suffisent à ôter 60% du DEET, alors qu'il faut prolonger de 30 supplémentaires pour voir apparaître une diminution de la proportion en répulsif sur les échantillons greffés. De plus à partir de deux heures, la référence ne contient plus de DEET.

Ensuite nous pouvons remarquer une différence des diverses CD. Il est possible de les classer en deux groupes : l' $\alpha$  CD et l'HP  $\beta$  CD et la  $\beta$  CD et la  $\gamma$  CD. Le premier correspond à celui donnant les plus petites performances. En effet dès 30 minutes d'UV, les échantillons porteurs d' $\alpha$  CD ou d'HP  $\beta$  CD voient la réduction de 30% de leur concentration en DEET, alors que ceux porteurs de  $\beta$  CD et de  $\gamma$  CD) sont toujours au maximum. Plus nous progressons dans le temps d'exposition, plus l'amplitude entre ces deux groupes augmente. Ainsi à 180 minutes, la  $\gamma$  CD culmine à 60% de DEET restant et la  $\beta$  CD à 50%, alors que l' $\alpha$  CD et l'HP  $\beta$  CD ne sont plus dotées que de 20 et 10%.

Le départ rapide du DEET de la référence est imputable au fait que le répulsif a peu d'affinités pour le textile. Par contre, comme nous avons pu le rencontrer précédemment, le fait de fonctionnaliser le coton par la CD accentue le degré d'hydrophobicité et autorise ainsi une meilleure rétention. Or ici nous avons la  $\beta$  CD et la  $\gamma$  CD qui se différencient. Par conséquent, la rétention du répulsif provient également de la complexation DEET/CD.

Cette étude nous a permis d'apprécier l'effet bénéfique de la présence des CD. Le pourcentage de DEET restant sur l'étoffe après exposition intensive aux UV est meilleur, cependant nous n'avons aucune idée si cette proportion est suffisante pour procurer une activité antimoustiques. Grâce à la conversion du taux de DEET (graphique 24) présent sur la moustiquaire en termes de taux de gorgement des moustiques (graphique 25), ceci par le biais de l'étalonnage (paragraphe 5.1), nous avons pu simuler l'activité que procurerait les échantillons une fois confrontés aux moustiques.



Graphique 25 : Pourcentage de moustiques gorgés en fonction du temps d'exposition au QUV et de la nature de la CD (valeurs calculées).

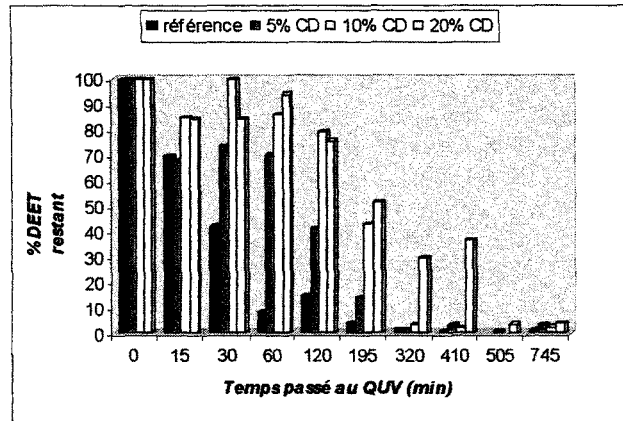
Ainsi nous pouvons en déduire que le gorgement (fictif) apparaît des 30 minutes pour la référence, alors que celui-ci n'atteint sa valeur maximale qu'au bout de 180 minutes pour la majorité des supports greffés. À part pour celui comportant de la  $\beta$  CD, qui octroie une protection antimoustiques au-delà de trois heures.

### 5.3.1.2 Influence de la quantité de CD

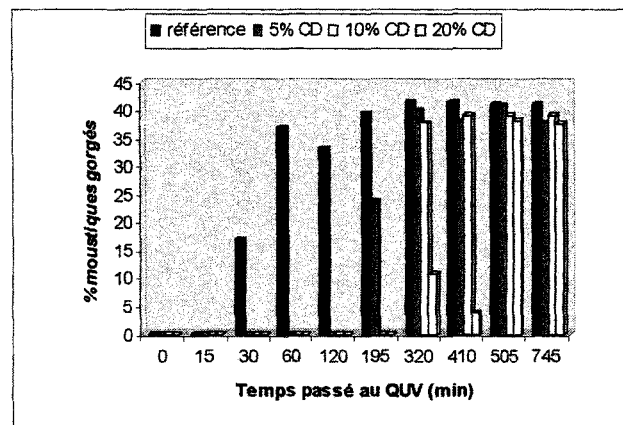
D'après les travaux précédents, la  $\beta$  CD s'est avérée être la meilleure candidate. La présente expérience se déroulera à partir de celle-ci et consistera à déterminer l'impact de taux de greffage sur la rétention du DEET vis-à-vis des dégradations causées par les UV.

Echantillon	Conditions de greffage	% CD greffée	[DEET] (g/m <sup>2</sup> )
Référence	-	-	13,4
5% CD	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /βCD 10/3/2 180°C 3 min	5	28,5
10% CD	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /βCD 10/3/5 180°C 2 min	10,1	29
20% CD	CTR/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /βCD 10/3/10 190°C 5 min	19,7	23,3

Tableau 17 : Caractéristiques des moustiquaires testées. Imprégnation par la méthode « en excès ».



Graphique 26 : Pourcentage de DEET restant sur le textile en fonction du temps d'exposition au QUV et du taux de CD greffée.



Graphique 27 : Pourcentage de moustiques gorgés en fonction du temps d'exposition au QUV et du taux de CD greffée (valeurs calculées).

Nous observons d'après le graphique 26, la disparition progressive du DEET, rapide sur la référence (inférieure à 30 minutes) et plus lente (à partir de 120 minutes) sur les échantillons greffés, notamment pour le support le plus greffé.

La conversion de ces données en taux de gorgement (graphique 27) par l'étalonnage réalisé précédemment, montre de manière beaucoup plus évidente la supériorité des supports greffés par rapport à la référence. Le gorgement apparaît au bout de 30 minutes pour cette dernière, contre 195 minutes pour le support porteur de 5 % de CD.

Nous pouvons aussi voir que le support à 20% de CD a conservé une grande partie de ses propriétés au bout de 410 minutes, bien que celui-ci ait perdu 50% environ de son DEET initial.

En conclusion, dans la cas présent, nous remarquons que la durabilité de l'effet répulsif dépend directement de la quantité de CD déposée. Plus le taux de greffage sera important, plus l'effet répulsif sera persistant.

Toutefois il est à noter que nous avons trouvé le phénomène inverse lors de l'étude par dosage UV de la résistance de la perméthrine aux lavages sur moustiquaires. En effet plus le taux de greffage était élevé, plus les performances du textile étaient faibles. Par conséquent il semblerait que la présence de CD soit néfaste aux pyréthrinoides. Par contre pour le DEET, comme la présence de CD de manière importante octroie une amélioration significative de sa durée de vie aux UV, nous pouvons en déduire que ce phénomène est le résultat de la complexation CD/DEET et non plus des interactions physiques.

### 5.3.2 Evaluation des formulations répulsives commerciales : BR<sub>1</sub>, BR<sub>2</sub> et BR<sub>3</sub>

La société BR produit une large gamme de formulations répulsives à base de pyréthrinoides. Les préparations allient à la fois une longévité accrue et une bonne miscibilité avec l'eau et sont destinées à une application sur coton.

L'objectif de notre travail est d'estimer si la présence de CD sur l'étoffe occasionne ou non une extension de la durée de vie du répulsif vis à vis du vieillissement naturel et des lavages.

C'est ce que nous allons déterminer d'une part par le suivi de la répulsivité en fonction du temps, réalisé par le laboratoire partenaire de BR et d'autre part, la tenue de l'activité par rapport au lavage, effectuée par le LIN.



### 5.3.2.1 Mode opératoire

Le support textile en coton est d'abord greffé par le mélange CTR/ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ / $\beta\text{CD}$  de proportion 10/3/10 à 170°C pendant 7 minutes, aboutissant à un taux de greffage compris entre 8 et 10%.

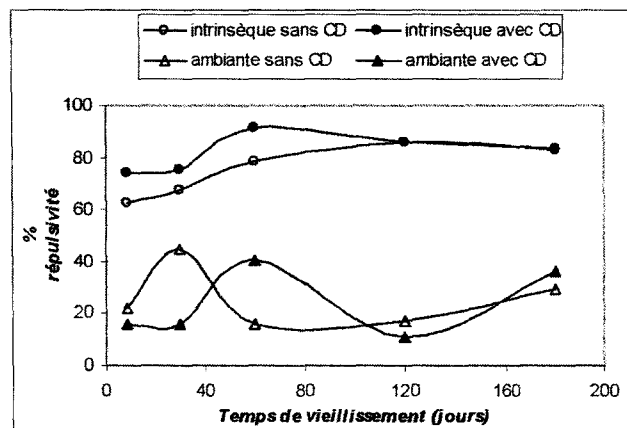
Les formulations sont BR<sub>1</sub>, BR<sub>2</sub> et BR<sub>3</sub>, la concentration optimale d'utilisation est fixée à 6% (selon le fournisseur), c'est à dire 6 grammes de produit pour 100 grammes de tissu. En connaissant les taux d'export des cotons brut et greffé, nous calculons la quantité de solution à diluer dans l'eau pour obtenir cette concentration surfacique pour chaque type d'échantillon. L'imprégnation se réalise par la méthode « en excès ».

Chaque échantillon greffé et imprégné sera comparé au tissu vierge imprégné.

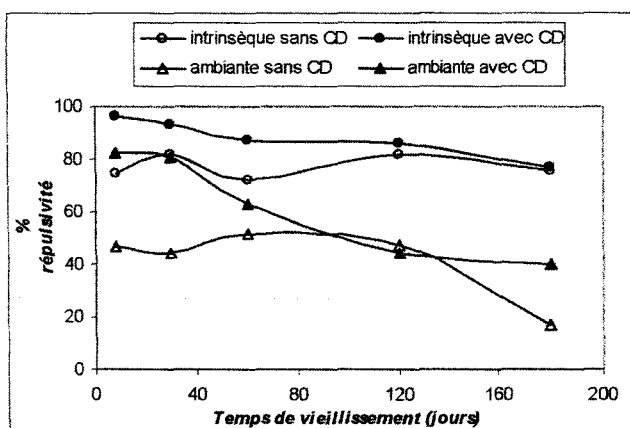
Après fonctionnalisation, les échantillons sont exposés à l'air ambiant dans le laboratoire sur une durée de quelques mois, ou subissent une série de lavages.

### 5.3.2.2 Résultats du vieillissement à long terme

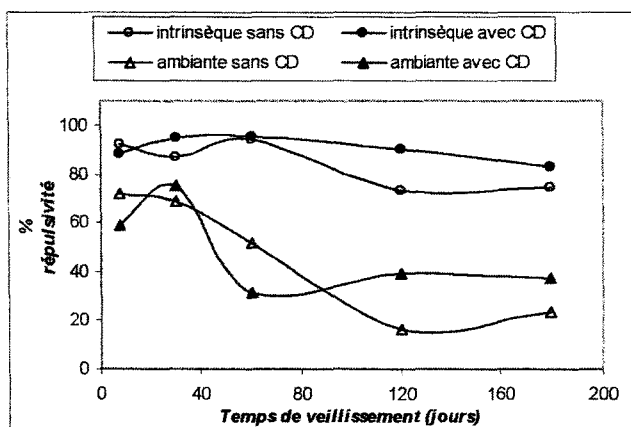
Les étoffes greffées et leurs références imprégnées des formulations BR<sub>1</sub>, BR<sub>2</sub> et BR<sub>3</sub>, ont subi le test de vieillissement et ont été confrontées aux moustiques à intervalles réguliers, comme représenté sur les graphiques 28,29 et 30.



Graphique 28 : Evolution du % de répulsivité en fonction du temps de vieillissement et de la présence ou non de CD pour la formulation BR<sub>1</sub>.



Graphique 29 : Evolution du % de répulsivité en fonction du temps de vieillissement et de la présence ou non de CD pour la formulation BR<sub>2</sub>.



Graphique 30 : Evolution du % de répulsivité en fonction du temps de vieillissement et de la présence ou non de CD pour la formulation BR<sub>3</sub>.

Echantillon	Formulation	Performances									
		8 jours		1 mois		2 mois		4 mois		6 mois	
		RI	RA	RI	RA	RI	RA	RI	RA	RI	RA
Sans CD	BR <sub>1</sub>	62,7	22,3	67,2	44,9	78,3	16,2	85,9	16,9	82,7	29,4
Avec CD		74,5	15,8	75,4	16,2	91,3	40,7	85,9	11	83,3	36,2
Sans CD	BR <sub>2</sub>	74,5	46,7	82	44,3	72,4	51,5	81,7	47,1	75,6	16,9
Avec CD		96,1	82,2	93,4	70,8	87	62,9	85,9	44,2	76,9	40,1
Sans CD	BR <sub>3</sub>	92,2	71,7	86,9	68,9	94,2	51,5	73,2	16,3	74,4	23,7
Avec CD		88,2	59,2	95,1	75,4	95,7	31,7	90,1	39,5	83,3	37,3

Tableau 18 : Tableau récapitulatif des résultats des tests biologiques des cotons imprégnés par les formulations BR après un vieillissement naturel (RI et RA répulsivité intrinsèque et ambiante).

Il est possible de relever plusieurs points de l'étude du vieillissement à long terme des échantillons imprégnés par les formulations BR. Tout d'abord, quel que soit la formulation appliquée ou que le coton est greffé ou pas, la répulsivité intrinsèque présente toujours des valeurs supérieures à la répulsivité ambiante. Comme cela a été décrit dans le deuxième paragraphe, les deux types de répulsivité permettent de quantifier le pouvoir antimoustiques des formulations à deux distances. En effet la répulsivité ambiante est plus représentative de l'effet « à distance », alors que la répulsivité intrinsèque s'intéresse plutôt au contact direct entre le textile imprégné et les insectes. A fortiori, plus nous allons nous éloigner du textile imprégné, au moins la concentration en répulsif dans le milieu environnant sera importante et au moins les moustiques seront repoussés.

Ensuite sur les six mois de tests, les échantillons porteurs de CD ont une activité globalement supérieure à celle des références, tant sur la répulsivité intrinsèque que sur la répulsivité ambiante.

Les différences les plus significatives entre les références et les cotons greffés sont observées pour les formulations BR<sub>3</sub> et BR<sub>2</sub>, notamment au niveau de la répulsivité ambiante. En effet la présence ou pas de CD sur l'étoffe affecte en moindre mesure la répulsivité intrinsèque. L'écart existant entre les deux types de supports est faible et dans certains cas nul. Toutefois, il s'agit de la formulation BR<sub>2</sub> qui se différencie le plus. Ainsi alors que quatre mois sont nécessaires pour voir apparaître la prédominance de la répulsivité ambiante du tissu greffé et imprégné par BR<sub>3</sub> sur celle de la référence, huit jours de vieillissement suffissent pour observer une différence de répulsivité de 40% entre l'échantillon porteur de CD et la référence, imprégnés par BR<sub>2</sub>.

Etant donné qu'aux yeux du responsable de la Recherche et du Développement de BR, les résultats sont notoires, à l'heure d'aujourd'hui l'expérimentation continue. Les prochains relevés se feront à 9 et 12 mois et plus si les supports montrent toujours une activité.

### 5.3.2.3 Résultats de la tenue au lavage

Dans le cadre de cette étude, les échantillons greffés et leur référence, tous deux imprégnés par les formulations BR<sub>1</sub>, BR<sub>2</sub> ou BR<sub>3</sub>, sont testés vis à vis de leur maintien aux lavages, ceci soit par le laboratoire BR, soit par le LIN. Comme les deux organismes

utilisent une méthodologie de lavage et une évaluation sur moustiques différentes, nous pourrions confronter et confirmer les résultats.

L'expérimentation qui s'est déroulée au laboratoire BR, a permis uniquement de mettre en évidence que l'affinité entre la formulation BR<sub>2</sub> et la CD déjà observée au cours du vieillissement naturel, existe aussi par rapport au vieillissement aux lavages. Pour ce faire, l'échantillon greffé et son homologue vierge, imprégnés de BR<sub>2</sub>, ont subi une exposition au préalable de 15 jours, suivie de 10 lavages domestiques en machine à 40°C.

	% répulsivité intrinsèque	% répulsivité ambiante
Sans CD	74,5	37,5
Avec CD	86,3	78,9

Tableau 19 : Résultats du maintien de la formulation BR<sub>2</sub> après 10 lavages.

La répulsivité intrinsèque conserve un bon niveau après 10 lavages, tant sur l'étoffe greffée que sur le référence. Ce phénomène indique que la formulation par elle-même possède une très bonne résistance aux lavages.

La différence se voit surtout au niveau de la répulsivité ambiante, où dans le cas du textile greffé, celle-ci s'est maintenue à son niveau initial, alors que la référence a perdu 50% de son activité.

Au LIN, le travail réalisé diffère tant au niveau des lavages qu'au niveau des tests biologiques. Dans le cas présent, l'étude n'est pas une expérience ponctuelle mais un suivi progressif de l'activité au fil des lavages, du coton porteur de CD imprégné, du coton vierge imprégné et du coton greffé mais non imprégné, servent de témoin. Le procédé de lavage appliqué est celui décrit dans le deuxième chapitre et il est plus en relation avec les conditions « tropicales » qu'un lavage en machine. Quant à l'expérimentation sur les moustiques, elle consiste à évaluer le taux de gorgement.

Formulation	Aucune	BR <sub>1</sub>		BR <sub>2</sub>		BR <sub>3</sub>	
	Avec CD	Sans CD	Avec CD	Sans CD	Avec CD	Sans CD	Avec CD
0 Lavage	70,2	20,8	12	16	6,8	4,2	1,8
7 Lavages	80	74	59,6	18,5	25,5	6	0
12 Lavages	82	-	-	56,6	43,6	43,1	34,5
15 Lavages	90,7	-	-	3,6	9,6	0	1,9

*Tableau 20 : Taux de gorgement des cotons greffés et non greffés, imprégnés par les formulations BR, avec plusieurs cycles de lavages.*

La comparaison entre les cotons vierges imprégnés et le témoin, démontre de nouveau que la plupart des formulations à elles seules assure une protection antimoustiques efficace, même après 15 lavages.

La différenciation entre les échantillons porteurs de CD et les vierges est moins évidente. En effet selon le test sur lequel nous nous basons, une fois le greffé prédomine, une autre fois c'est le vierge. De plus les variations étant infirmes, il nous est impossible d'en faire ressortir une quelconque tendance à ce stade des essais.

Actuellement les tests sont toujours en cours.

La seule information interprétable est le fait que les formulations BR<sub>2</sub> et BR<sub>3</sub> développent le plus d'affinités avec la CD, chose déjà observée par l'autre méthode, réalisée dans le laboratoire BR.

En conclusion, le fait de travailler avec des solutions majoritairement aqueuses de pyrèthrinoides, a permis de démontrer l'amélioration de la résistance de l'agent actif grâce à la présence de CD sur le textile. En effet nous avons pu obtenir pour ces formulations répulsives, notamment pour le BR<sub>2</sub> et BR<sub>3</sub>, un net progrès de la rétention des propriétés antimoustiques des étoffes. Ceci soit après un vieillissement naturel, soit après lavages.

## VI CONCLUSION

La fixation permanente de la CD sur des fibres textiles soit par greffage covalent soit par enrobage, a été réalisée dans l'optique de l'obtention de produits à activité

antimoustiques alliant un faible coût de production, une mise en œuvre aisée et avec une amélioration de l'efficacité vis à vis des diverses dégradations (thermique, UV, lavages...).

Les textiles greffés ont d'abord été testés pour l'activité insecticide par imprégnation de pyréthrinoides. Ces derniers étant insolubles dans l'eau, ils posent d'énormes problèmes pour la préparation de formulations, demandant généralement l'ajout d'additifs, de tensioactifs ou de solvant organique. C'est pourquoi la complexation avec la CD n'a pu trouver les conditions adéquates et n'a donné que de piètres résultats quelque soit la nature du support étudié. En effet l'étoffe brute imprégnée par la solution insecticide, possède une activité antimoustiques plus importante que les échantillons porteurs de CD. Que ce soit pour la méthode de greffage en « une étape » (« complexe pré-synthétisé » ou « complexe *in situ* ») ou en « deux étapes ».

Toutefois, l'apport de CD sur les textiles est plus marqué pour l'activité répulsive. Le fait de travailler avec des solutions aqueuses et une autre famille de molécules, permet de mettre en évidence le rôle des CD. En effet pour ces substances photolabiles, la CD procure un maintien de l'activité antimoustiques sur l'étoffe, quand celle ci est confrontée à des conditions d'ensoleillement poussées, mais également une résistance plus importante aux lavages.

Ceci a pu être prouvé grâce aux dosages UV de l'agent actif résiduel sur les textiles mais aussi grâce aux essais sur les moustiques.

Bien que l'objectif du travail n'ait pas été complètement atteint, nous avons pu néanmoins développer des nouvelles méthodes de quantification de l'activité antimoustiques d'un matériau. A savoir le dosage UV des molécules insectifuges, permet de connaître rapidement la concentration surfacique de l'agent actif restant sur les tissus après différents traitements. Mais également, grâce à la réalisation d'une droite étalon, traçant le pourcentage de moustiques gorgés ou du % de KD ou du % de MF en fonction de la dose de répulsif ou d'insecticide présent sur l'étoffe, nous pouvons en connaissant la concentration surfacique d'un échantillon, avoir une idée de son effet biologique potentiel sur les moustiques, sans avoir recours à un test grandeur nature onéreux.

Enfin il a été possible d'étudier l'influence du mode d'imprégnation des principes actifs sur les étoffes. En effet l'homogénéité et la concentration varient énormément selon la méthode d'application de l'agent actif et ne sont pas toujours conformes aux attentes.

- 1 Weltrowski M. Martel B. Morcellet M. Fibre ou matériau à base de fibres présentant des propriétés de complexation améliorées et des propriétés échangeuses de cations. Procédé d'obtention de telles fibres.  
Brevet PCT 00378 2000 US 09/913,448 2001
- 2 Hougard J.M. Duchon S. Zaim M. Guillet P. Bifenthrin 2002 a useful pyrethroid insecticide for treatment of mosquito nets.  
J.Med.Entomol. 39(3) p.526-533
- 3 Mifune A. Katsuda Y. Yoneda T. Insecticidal and acaricidal compositions and process for controlling pests.  
US 3,846,551 1973
- 4 Saito R. Okumo Y. Koboyashi H. Synthesis of polymers by template polymerisation. I  
Template polymerisation of polymethacrylic acid with  $\beta$  CD.  
JAPS 39 p.3539-3546 2001
- 5 Zhung N. Byun H.S. Bittman R. Hydrophilic cholesterol-bonding molecular imprinted polymers.  
Tetrahedron Letters 42 p.1839-1841 2001



A decorative horizontal scroll graphic with a black outline and a white fill. The scroll is slightly curved at the ends, with the top edge curving upwards and the bottom edge curving downwards. The text is centered within the scroll.

**Conclusion générale**

## CONCLUSION GENERALE

Ces trois années de thèse et le DEA ont été consacrées au développement de nouveaux matériaux porteurs de cyclodextrine, soit sous forme de polymères, soit sous forme de textiles greffés.

En partant de l'idée de base du traitement d'infroissabilité des fibres naturelles par les acides polyfonctionnels, nous avons mis à profit cette réaction de polycondensation pour introduire la cyclodextrine. Comparé aux méthodes antérieures, ce procédé allie plusieurs avantages :

- ◆ les réactifs mis en jeu sont largement employés et disponibles, non toxiques et ne sont pas source de pollution
- ◆ la mise en oeuvre n'est pas sophistiquée, elle fait appel uniquement à du matériel courant de laboratoire pour la synthèse des polymères ou à une rame de finition classique pour les textiles
- ◆ toutes les cyclodextrines natives ou dérivés sont potentiellement aptes à subir cette réaction (à condition de porter suffisamment de groupes hydroxyles)

Nous avons pu en variant les conditions de synthèse, préparer une grande diversité de polymères se différenciant par la nature du polyacide ou de la CD, par la teneur en CD, par le taux de réticulation et enfin par le comportement dans l'eau : soluble ou hydrogel.

De nombreuses caractérisations ont été faites sur les polymères et ont mis à jour d'une part la présence de CD et d'autre part le schéma réactionnel impliqué. Par exemple, la spectrométrie de masse MALDI TOF a permis de mettre en évidence que les premiers stades de la polycondensation correspondaient à la fonctionnalisation progressive de la CD par les motifs PCA. Les stades ultérieurs sont relatifs à la formation d'architectures plus importantes et plus structurées.

Quant aux applications, elles dépendent de la nature du polymère étudié. En effet, l'exceptionnelle solubilité des polymères solubles et le faible taux de réticulation destinent plus ces matériaux vers le domaine pharmaceutique pour la solubilisation par complexation

de principes actifs hydrophobes. Les premières études sur le piroxicam et l'albentazole se sont avérées concluantes. Les travaux futurs consisteraient à évaluer la biocompatibilité des polymères avec l'organisme humain.

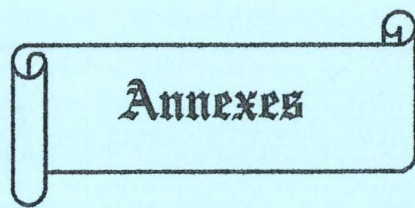
Tandis que les polymères insolubles trouvent un certain potentiel dans le domaine du traitement des eaux. Ces derniers développent deux sites d'interactions complémentaires, les molécules de CD et les groupements carboxyliques résiduels. L'intervention préférentielle de l'un ou l'autre va dépendre du choix du soluté employé. Nous avons pu constater que les substrats anioniques procuraient de mauvais résultats, par contre avec les cationiques, l'adsorption était très efficace. Ce dernier phénomène associé au taux de réticulation important, responsable de la moins bonne disponibilité des cavités des CD, nous a fait conclure que l'action principale des supports insolubles est effectuée par échange ionique.

Les cinétiques d'adsorption en batch rapides avec les métaux, laissent entrevoir lors d'études ultérieures des essais en mode dynamique et la possible utilisation des polymères insolubles en tant que résines échangeuses d'ions.

En ce qui concerne les textiles, l'incorporation de cyclodextrine de manière permanente à pu être réalisée à la fois sur des fibres dotées de fonctions estérifiables (coton, laine...) que sur des fibres plus inertes (polyester...). En effet soit l'acide polyfonctionnel intervient en tant que réticulant entre le textile et la CD pour établir une liaison covalente (cas du coton). Soit le polyacide copolymérise avec la CD pour aboutir à un polymère, venant s'adhérer physiquement autour des fibres (cas du polyester).

Comme pour les polymères, la variation des différents paramètres réactionnels a permis d'obtenir une gamme de produits alliant un taux de greffage correct et une relative conservation des propriétés mécaniques et colorimétriques des étoffes.

L'originalité des matériaux venant de la simplicité d'obtention et de l'activité basée sur les propriétés complexantes d'une molécule cage, a aiguillé nos travaux vers la conception de textiles à activité antimoustiques. Après différentes approches de fonctionnalisation antimoustiques (« complexe pré-synthétisé », « complexe *in situ* », fonctionnalisation « en deux étapes »...), les résultats encourageants obtenus ont permis d'envisager une application à grande échelle, avec l'un de nos partenaires.



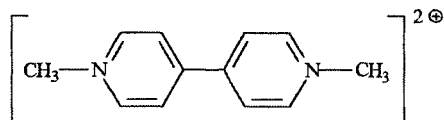
**Annexes**

## Annexe 1 : Caractéristiques des molécules étudiées lors des applications avec les polymères.

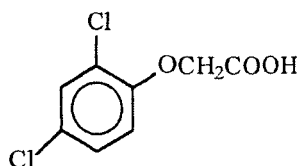
### STRUCTURE CHIMIQUE DES DIFFÉRENTES MOLECULES ETUDIÉES

#### 1) Pesticide

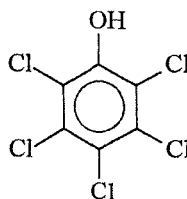
- ◆ Paraquat ( $M=186 \text{ g/mol}$ )



- ◆ L'acide 2,4-dichlorophenoxyacétique (2,4D) ( $M=221 \text{ g/mol}$ )



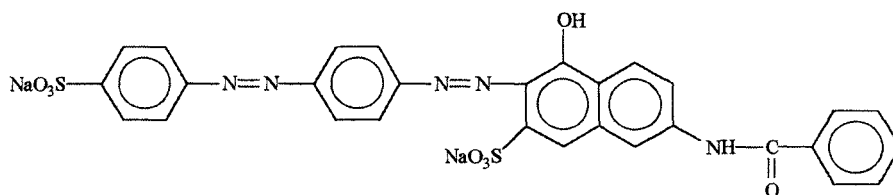
- ◆ Le pentachlorophénol (PCP) ( $M=266,5 \text{ g/mol}$ )



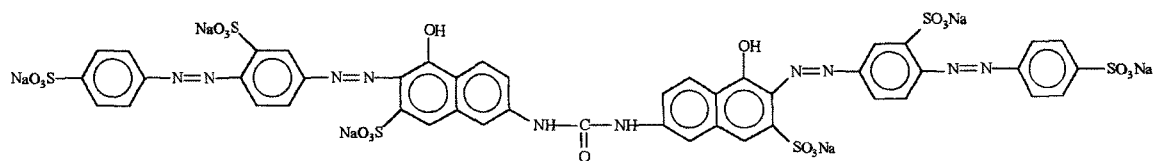
#### 2) Colorants textiles

##### Colorants directs

- ◆ Direct Red DR 81 ( $M=676 \text{ g/mol}$ )

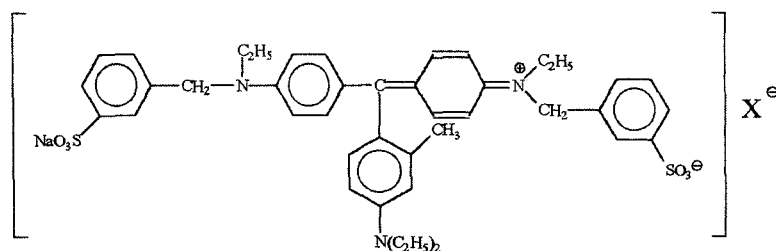


◆ Direct Red DR 80 ( $M=1475$  g/mol)

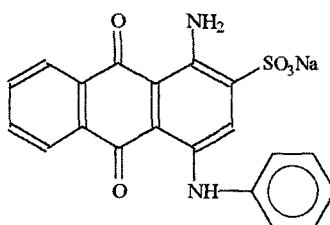


Colorants acides

◆ Acid Blue AB 15 ( $M=716$ g/mol)

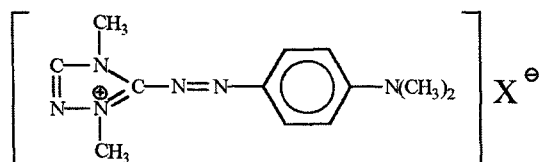


◆ Acid Blue AB 25 ( $M=443$  g/mol)

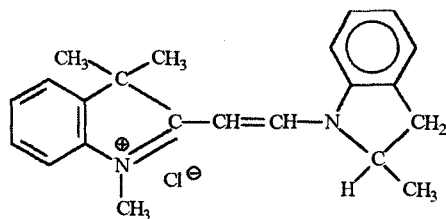


Colorants basiques

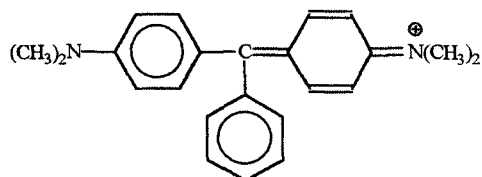
◆ Basic Red BR 22 ( $M=280$  g/mol)



◆ Basic Yellow BY 21 ( $M=353$  g/mol)

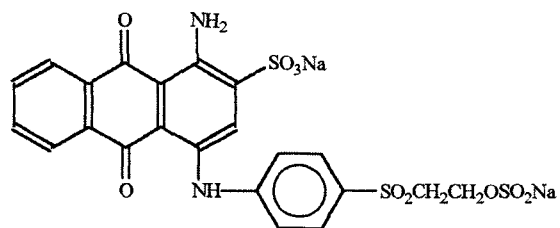


◆ Malachite Green MV ( $M=329$  g/mol)



Colorants réactifs

◆ Reactive Blue RB 19 ( $M=627$  g/mol)



**LONGUEUR D'ONDE D'ABSORPTION MAXIMALE DES DIFFERENTES  
MOLECULES ETUDIEES EN UV-VISIBLE.**

**Colorants textiles**

	BR 22	AB 15	MV	AB 62	DR 81	RB 19	AB 25	BY 21	DR 80
$\lambda$ (nm)	538	558	617	640	509	594	600	416	526

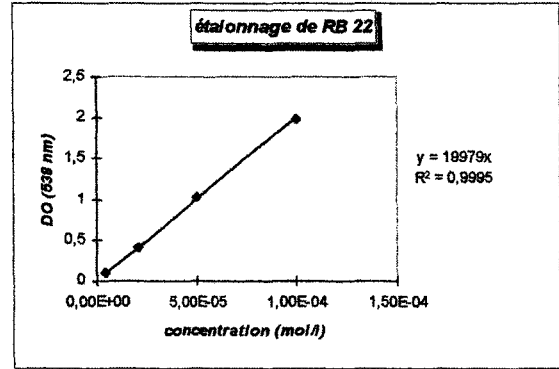
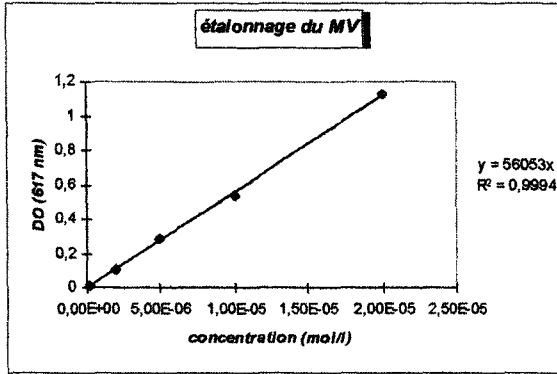
**Pesticides et molécules modèles**

	$\beta$ naphтол	Paraquat	Caféine	Benzaldéhyde	PCP	2,4D	PNP	PP
$\lambda$ (nm)	327	260	272	230	319	283	317	550

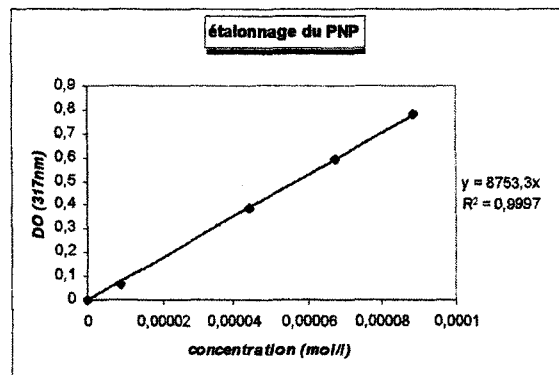
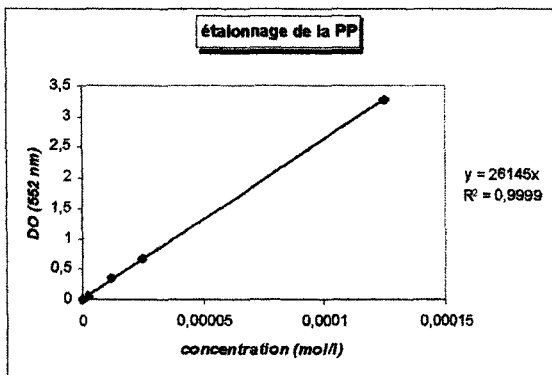
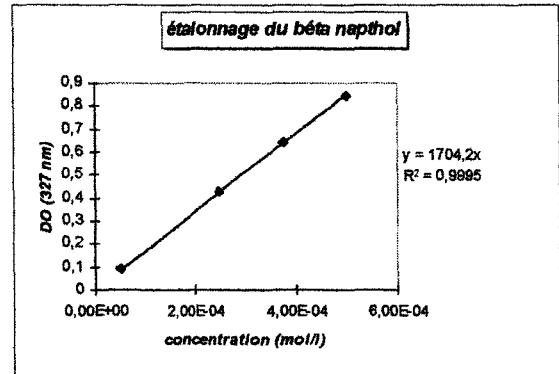
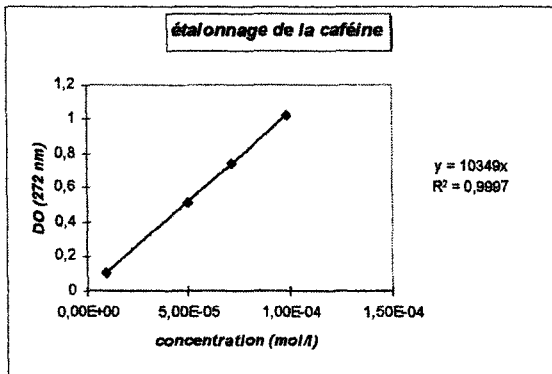


## DROITE DETALONNAGE DE BEER-LAMBERT DES DIVERSES SUBSTANCES ETUDIÉES

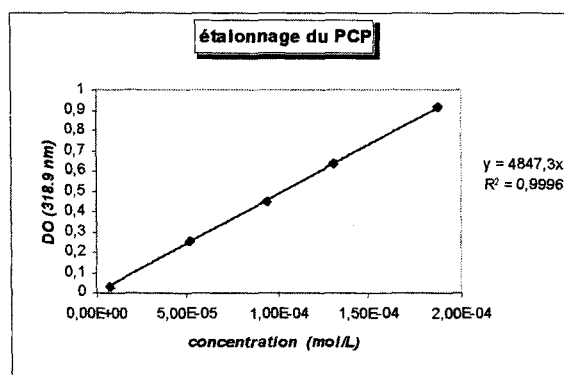
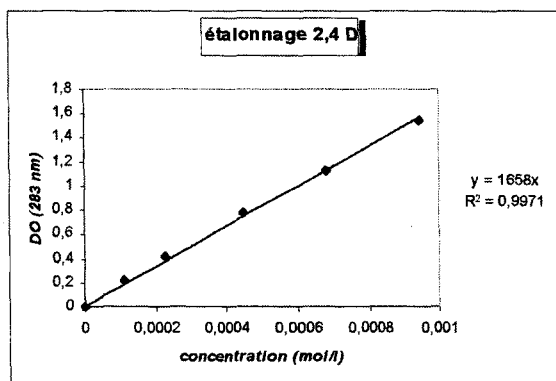
### 1) Colorants textiles



### 2) Molécules modèles



### 3) Pesticides



## Annexe 2 : Methodologie du dosage HPLC et UV des insecticides-Loi de Beer-Lambert des insecticides.

### Dosage HPLC

#### Préparation de l'échantillon

Grâce à un emporte pièce, deux fois 4x2 cm de tissu (principalement dans le coloris beige car c'est lui qui retient le moins bien l'insecticide) sont prélevés, pesés puis placés dans un tube plastique refermable, contenant 40 mL de méthanol HPLC. Le tout est mis à 45°C pendant deux heures au bain-marie et enfin passé trente minutes aux ultrasons (à température ambiante) pour dissoudre la perméthrine déposée sur l'échantillon. Le surnageant est aussitôt filtré (membrane millipore de 45 µm) et placé dans deux vials, prêts au dosage HPLC.

La gamme de calibration (8 étalons de 0,002 mg/mL à 0,03 mg/mL) est préparée en même temps et de la même manière à partir de perméthrine (pure à 99%) de proportion cis/trans de 25/75.

#### Dosage HPLC

L'appareillage se compose d'une chaîne chromatographique Merck L6200, d'un détecteur UV réglé à 210 nm, d'un passeur d'échantillons automatique et d'un système d'exploitation KromaSystem 2000.

Conditions opératoires	
colonne	C18 250*4,6 5 µm
précolonne	C18 4,00-5 µm
T° colonne	25°C
éluant	méthanol/eau 95/5 dégazé avant et durant l'analyse
débit	1 mL/min

Chaque échantillon est injecté deux fois ce qui signifie que pour un même textile nous avons quatre valeurs. La procédure de dosage suit un schéma bien précis permettant de contrôler à divers niveaux le bon déroulement et la précision des mesures.

- 1 Blanc (solvant filtré dans les mêmes conditions)*
- 2 Gamme de calibration*
- 3 Blanc*
- 4 Tissu témoin (sans perméthrine mais ayant subi le même traitement)*
- 5 Blanc*
- 6 Echantillon 1*
- 7 Blanc*
- 8 Solution de contrôle à 0,05 mg/mL pour vérifier la courbe d'étalonnage*

A ce stade si le point est bon, le résultat pour le premier échantillon est validé et on continue pour le 2<sup>ème</sup> échantillon par la séquence blanc, échantillon n°2, blanc et solution de contrôle. Et ainsi de suite jusqu'au n<sup>ième</sup> échantillon.

La surface des pics de la forme cis et trans est tirée des chromatogrammes puis le système d'intégration fournit une concentration en perméthrine en mg/m<sup>2</sup> de tissu en comparant le rapport des pics par rapport à la courbe de calibration et en tenant compte du volume injecté et du poids du tissu.

## Dosage UV

L'extraction est réalisée en plaçant un échantillon de 8,5x8,5 cm dans un flacon plastique jetable contenant 20 mL de méthanol distillé (cas des moustiquaires) ou 40 mL (cas des tulle coton). On chauffe le tout au bain-marie (45-50°C) en présence d'ultrasons pendant deux heures. Le surnageant est immédiatement prélevé et dosé par spectrophotométrie UV-Visible.

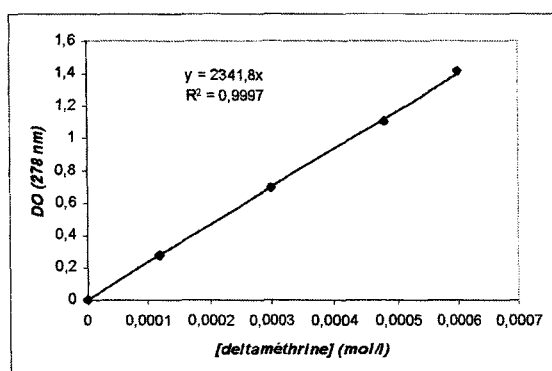
A noter que nous avons réalisé la même expérience avec le textile non imprégné afin de mettre en évidence qu'aucun relargage de sa part n'est observable sur la gamme de longueurs d'ondes utilisée (250-300 nm).

Les tracés des droites de Beer-Lambert ci après, des diverses substances actives, dissoutes dans le méthanol, permettent de voir si elles répondent linéairement et de déterminer la concentration à partir de la densité optique. Cela permet de remonter à la concentration surfacique en principe actif sur le textile.

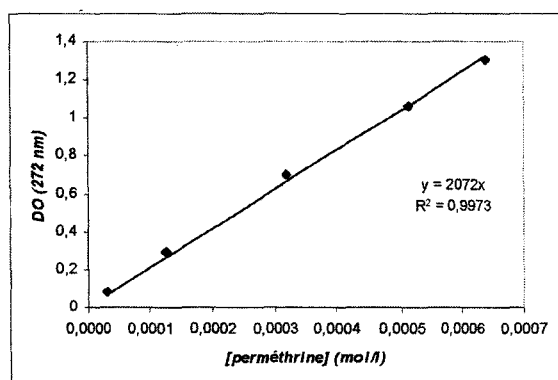
## DROITE DETALONNAGE DES INSECTICIDES ET REPULSIFS UTILISES

### ◆ Insecticides

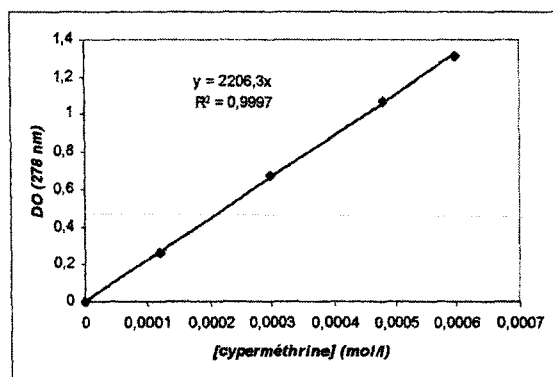
#### *Deltaméthrine*



#### *Perméthrine*

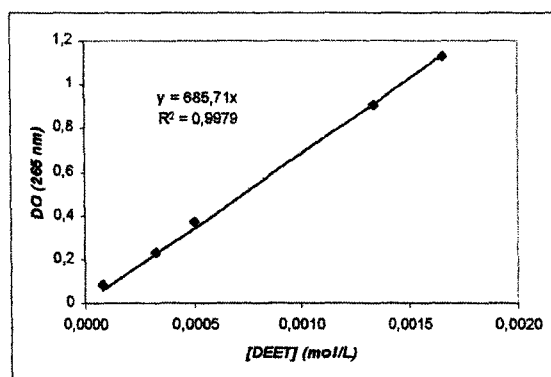


Cyperméthrine

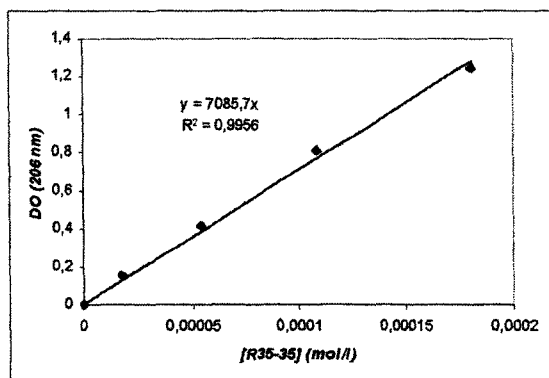


◆ Répulsifs

DEET



R 35/35



## Annexe 3 : Les techniques d'analyse et descriptif des appareils.

### Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'appareil que nous avons utilisé est un analyseur thermogravimétrique SHIMAZU TGA-51 possédant une grande sensibilité (1 µg) avec une portée de 10 g et une haute résistance aux vibrations. Cet appareil permet de chauffer jusqu'à 190°C avec une vitesse de chauffe de 1 à 99°C/min.

Nos mesures ont été réalisées sous atmosphère d'air avec un débit de 50mL/min. La masse de l'échantillon est introduit dans un creuset de quartz.

### Spectrométrie de masse MALDI-TOF

Le principe de base de la méthode MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation) consiste à protéger les molécules d'échantillon des effets du laser, en les déposant dans une grande quantité de matériel absorbant : la matrice. L'irradiation pulsée produite par le laser (faisceau de lumière monochromatique de haute intensité) sur le mélange échantillon/matrice, transmet à cette dernière une quantité importante d'énergie provoquant son expansion en phase gazeuse, entraînant avec elle quelques molécules d'échantillon intact. Les molécules de matrice sont volatilisées sous forme neutre ou ionisée. Durant le processus d'éjection, les particules de l'échantillon s'ionisent au contact des molécules de matrice par transfert de protons ou de cations. L'ionisation conduit à la formation d'espèces moléculaires positives ou négatives, mono ou dichargées ( $[M+H]^+$ ,  $[M-2H]^-$  ou de cations du type  $[M+Na]^+$  et  $[M+K]^+$ ).

Le spectre est enregistré à l'aide d'un spectromètre de masse Finnigan MAT VISION 2000 à temps de vol. L'énergie du laser (de spot 70 µm) a été ajustée proche du

maximum. Les données ont été acquises en mode réflecteur ou linéaire avec une fréquence d'échantillonnage de 500 MHz en utilisant une calibration externe.

La matrice employée est la DHB (acide 2,5-dihydroxybenzoïque).

Les conditions (concentration, solvant, électrolyte...) sont décrites pour chaque spectre en même temps que leur présentation.

### Spectrométrie par ELECTROSPRAY

C'est une technique d'ionisation et de nébulisation de molécules à partir d'une phase liquide. A pression atmosphérique, un champ électrique puissant est appliqué sur un tube capillaire dans lequel s'écoule l'échantillon en solution à faible débit pour sortir dans une chambre de nébulisation.

Les mesures sont enregistrées en mode négatif à l'aide d'un spectromètre à triple quadripôle (Micromas Ltd, Altrincham, UK), équipé d'une source d'ionisation électrospray capable de travailler à pression atmosphérique.

La calibration de l'appareil s'effectue avec un mélange de polypropylène glycol.

Les échantillons sont dissous premièrement dans l'eau à raison de 1 mg/mL et deuxièmement cette solution est diluée au 1/125 dans un mélange H<sub>2</sub>O/NH<sub>4</sub>OH, pour atteindre une concentration de 80 pmole/μL.

Ils sont introduits avec un débit de 3 μL/min et enfin ils sont nébulisés en utilisant un voltage d'aiguille de 3,2 volts avec un cône de 60 volts.

### Spectrométrie RMN <sup>13</sup>C du solide

Les différents spectres ont été réalisés à l'institut de chimie et de biochimie « G. Ronzoni » de Milan (Italie) grâce à l'aimable collaboration du professeur G. Torri. L'appareil est un spectromètre Bruker CXP 300. Le champ magnétique utilisé est de 7,4 T, ce qui correspond à une fréquence pour le carbone de 75,7 MHz. L'échantillon est placé



dans un porte-échantillon de zirconium de 7 mm de diamètre et de 18mm de haut. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au système constitué d'une ampoule contenant du tétraméthylsilane et d'une ampoule de benzène.

### Viscosimétrie capillaire

L'appareil est un viscosimètre capillaire automatique Schott Geräte AUS 400, avec un tube capillaire Ubbelohde, de temps d'écoulement pour l'eau de 179 secondes et de diamètre égal à 0,53 mm. On mesure la viscosité réduite  $\eta$  de la solution à 25°C ( $\pm 0,1$  °C) c'est à dire  $(t-t_0)/(t_0 \cdot C)$  ou  $t$  représente le temps de passage moyen de la solution contenant le polymère,  $t_0$  celui du solvant et  $C$  la concentration en polymère. La viscosité s'exprime en cm<sup>3</sup>/g.

Les solutions sont préalablement filtrées sur verre fritté de porosité 4.

### Spectrométrie Infrarouge

Le spectrophotomètre est à transformée de Fourier de marque Perkin Elmer 2000. Le domaine de nombre d'ondes étudié s'étend généralement de 4000 à 600 cm<sup>-1</sup> avec une résolution spectrale de 4 cm<sup>-1</sup>. Les spectres sont réalisés à partir de pastille refermant la substance étudiée, dispersée dans le KBr à raison de 10%.

### Spectrophotométrie UV

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible Cary 50 Scan (Varian). Les cuves sont en quartz de 1 cm de largeur et de 5 cm de hauteur. Le domaine de longueur d'ondes associé, couvre la gamme comprise entre 190 et 900 nm.

### Spectrométrie RMN <sup>1</sup>H

L'appareil est un Bruker Avance DRX à 300,13 MHz. Les solutions sont réalisées dans CD<sub>3</sub>OD et sont à 303 K. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et sont donnés par rapport à une référence externe. Les spectres ont été enregistrés grâce à la collaboration du professeur B. Perly du CEA de Saclay.

### Diffusion De la Lumière (DDL)

Soumis à un rayonnement lumineux et en absence de processus d'absorption, un atome ou une molécule répond au champ électromagnétique diffusé, de deux manières :

Une partie de la lumière sera diffusée dans des directions différentes de la direction de propagation de l'onde incidente (phénomène Rayleigh)

Dans la direction de propagation, où les amplitudes diffusées s'ajoutent

On peut ainsi remonter d'une intensité diffusée au nombre de centres diffusants par unité de volume. A partir de leur concentration en masse, on en déduit directement la masse molaire.

#### Relations générales à la DDL

Dans le cas d'un faisceau incident verticalement polarisé, l'intensité de la lumière diffusée est donnée par :

$$\Delta R_{\theta} = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4} * \frac{n_0^2}{N_a} * \left( \frac{\delta_n}{\delta_c} \right)^2 * C * M$$

avec ♦  $\Delta R_{\theta} = R_{\theta(\text{solution})} - R_{\theta(\text{solvant})}$  et  $R_{\theta}$  est le rapport de Rayleigh en excès, il représente

l'intensité diffusée en valeur absolue et est égal à  $R_{\theta} = \frac{I_{\theta} r^2}{I_0}$  avec  $I_{\theta}$  et  $I_0$

l'intensité de la lumière diffusée et incidente et  $r$  la distance entre le volume unitaire diffusant et le point d'observation

♦  $\lambda_0$  la longueur d'onde de la lumière incidente dans le vide

♦  $n_0$  l'indice de réfraction du solvant

- ♦  $N_a$  le nombre d'Avogadro
- ♦  $\left(\frac{\delta_n}{\delta_c}\right)$  l'incrément de l'indice de réfraction spécifique d'un polymère pour un solvant donné
- ♦  $C$  la concentration en polymère (g/mL)
- ♦  $M$  la masse molaire

en posant  $K = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4} * \frac{n_0^2}{N_a} * \left(\frac{\delta_n}{\delta_c}\right)^2$  on aboutit à la relation  $\frac{KC}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M}$ .

Si on tient compte des interactions thermodynamiques, un nouveau coefficient fait son apparition dans l'équation, à savoir  $A_2$ , le second coefficient du viriel.

$$\frac{KC}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2C$$

Il mesure la qualité thermodynamique d'un solvant pour un polymère et est relatif aux interactions thermodynamiques polymère-polymère et polymère-solvant.

Si  $A_2 > 0$  nous sommes dans le cas d'un bon solvant

Si  $A_2 < 0$  nous sommes dans le cas d'un mauvais solvant

Si  $A_2 = 0$  nous sommes dans le cas d'un solvant idéal

Pour exploiter les résultats, nous traçons le diagramme de ZIMM, qui consiste à reporter les variations de  $\frac{KC}{\Delta I}$  en fonction de  $\left(C + \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right)$  pour plusieurs concentrations en polymère.

L'appareil dont nous disposons est un goniomètre MACROTON, Amtech entièrement automatisé. Il est constitué d'un faisceau laser (He-Ne) de longueur d'onde 632,8 nm. Le goniomètre est équipé d'un photomultiplicateur dont le rôle est de mesurer l'intensité diffusée au centre de la cellule à différents angles. Le changement d'angle est piloté par l'ordinateur.

Le compartiment mesure est constitué d'une cuve à raccord d'indice « VAT », remplie de toluène filtré. Au centre de celle-ci, on dispose successivement les cellules de mesure de 23 mm de diamètre. Le logiciel ZIMMTRACE (Société

SEMATEch, Nice) assure le traçage du diagramme de ZIMM pendant l'acquisition. Les valeurs de  $\overline{M}_w$ ,  $A_2$  et  $R_g$  sont calculées automatiquement.

### Chromatographie par Perméation de Gel (GPC)

La chaîne chromatographique est constituée d'une pompe Water 515 avec injecteur manuel, d'un détecteur réfractométrique Waters 2410 et des colonnes de polymères hydrophiles macroporeux (en solution dans 0,02% d'azide de sodium) du type Plaquagel-OH de Polymer Laboratories.

Conditions	au laboratoire	chez Polymer Laboratories
Colonne	300 * 7,5 mm 8µm	300 * 7,5 mm 15µm
Précolonne	50 * 7,5 mm 8µm	50 * 7,5 mm 15µm
Température	30°C	ambiante
Débit	1 mL/min	1 mL/min
Volume d'injection	20 µL	20 µL

### Spectrométrie d'absorption atomique

Le spectromètre est un Perkin Elmer 2380, les lampes sont des intensitrons de Perkin Elmer, caractéristiques de l'élément à analyser. Pour notre étude, nous avons employé une lampe de longueur d'onde égale à 228,8 nm pour le cadmium et de 283,3 nm pour le plomb. Le mélange de combustion est composé d'air et d'acétylène.

### Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'appareillage est un Philips Effect Gun, FEG XL-30, la tension appliquée pour les mesures est de 5 kV. Les grossissements sont adaptés pour chaque support. La métallisation est réalisée au platine et utilise le procédé classique.

### Colorimétrie

Le colorimètre est un Textflash 2000 de DataColor International de diaphragme de mesure de 27mm. L'échantillon est illuminé de manière diffuse par une lampe flash à xénon pulsée, la mesure est réalisée par un spectrophotomètre à double faisceau. Le détecteur est composé de deux cellules à diodes DataColor comprenant chacune 128 photodiodes pour une gamme de 400 à 700 nm.

### Foulard

Le foulard utilisé est un PADDER EHP 350 de Roaches International Ltd, il peut appliquer une pression entre les deux rouleaux comprise de 0,25 à 6 bars et la vitesse de défilement peut s'étendre de 1 à 5m/min.

### Étuve ventilée

L'étuve ventilée est un MiniThermo 350 de Roaches International Ltd comprenant un cadre à picots de dimensions ajustables pouvant accueillir au maximum un échantillon de 30\*30 cm et un chronomètre intégré réglable. Elle peut travailler à partir de la température ambiante et monter jusque 240°C

### QUV

L'enceinte de vieillissement accéléré est du type QUV de Q-Panel Compagny, composé de 8 lampes, séparées en 2 rampes de 4 de chaque côté de l'appareil. Elles peuvent fournir des UVA ou des UVB (280 à 315 nm), ce sont ces derniers qui sont utilisés pour notre étude. En effet ils sont les plus communément employés pour simuler les détériorations causées par la lumière solaire du dehors. Les températures de travail sont

comprises dans une gamme de 50 à 80°C, pour descendre en dessous il faut adapter un système de refroidissement pour compenser le dégagement de chaleur produit par l'échauffement des lampes.

Quant aux cycles on peut travailler sur 24 heures réparties en 12 heures sous UV et 12 sans UV. Enfin on peut appliquer un cycle de condensation de durée et de température déterminée.

### Traction

L'appareil est un Dynamometre Lhomargy de type DY20 travaillant avec un capteur à 500 daN.

