

## FIBRES ACRYLIQUES BIOCIDES

### BIOCIDE ACRYLIC FIBRES

Andrei SÂRBU,<sup>a\*</sup> Alain PERICHAUD,<sup>b</sup> Ion UDREA,<sup>c</sup> Mariana BEDA,<sup>a</sup> Gabriela BALAN,<sup>d</sup>  
Liliana SÂRBU<sup>a</sup> et Mihaela FULGA<sup>d</sup>

<sup>a</sup>INCDCP-ICECHIM Bucarest, Spl Independentei nr. 202, secteur 6, Bucarest, Roumanie, 060021

<sup>b</sup>Université de Provence, 3, place Victor-Hugo, Marseille cedex 3, France, 13331

<sup>c</sup>Université de Bucarest, Faculté de Chimie, Boulevard Mihail Kogalniceanu nr 36-40, secteur 5, Bucarest, Roumanie, 70600

<sup>d</sup>Institut de la santé publique Bucarest, Str Dr Leonte nr 1-3, Bucarest, Roumanie, 050463

Reçu le 20 mars, 2006

On a préparé des fibres acryliques bio actives, à base de copolymères acrylonitrile- acétate de vinyle- $\alpha$  méthyle styrène (92 :7 :1), par la méthode de filage de solution, par voie humide, en utilisant comme solvant la diméthyle formamide. Des polymères bioactifs (copolymères acryliques greffés par des sels d'ammonium quaternaire) ont été introduits dans la solution de filage. Le travail présente l'influence de la nature et de la concentration du polymère bioactif sur le processus de filages et sur les propriétés physico-mécaniques des fibres obtenues. On présente aussi des résultats concernant l'activité antibactérienne des fibres obtenues.

Bioactive acrylic fibers, based on acrylonitrile- vinyl acetate-  $\alpha$  methyl styrene copolymer (92:7:1) were prepared, by wet spinning from solution, using the dimethyl formamide as solvent. Bioactive polymers (acrylic copolymers grafted with quaternary ammonium salts) were introduced in the spinning solution. The work presents the influence of the kind and concentration of the bioactive polymer on the spinning process and on the physico-mechanical properties of the obtained fibers. Results concerning antibacterial activity of obtained fibers are also presented.

### INTRODUCTION

Les microorganismes se divisent dans cinq catégories: des bactéries, des fungi, des algues, des protozoaires et des virus. Elles se trouvent partout dans le milieu ambiant et dans les organismes.

Elles sont la cause de nombreux dommages. Par ce qu'elles se développent dans les matériaux textiles elles produisent de mauvaises odeurs, un changement d'aspect et peuvent conduire à des différentes maladies, ce qui a imposé la production des substances qui peuvent empêcher ces processus.<sup>1</sup>

Le caractère antibactérien est désirable pour les textiles pour trois raisons principales : pour contrôler la propagation d'une maladie ou le danger d'infection après des blessures, pour diminuer le développement de l'odeur à cause de la transpiration, taches, et d'autres salissures contenues par les matériaux textiles, et pour empêcher la détérioration des textiles provoquées par la rouille, en particulier pour les tissus faits à partir des fibres naturelles.<sup>2,3</sup> Des agents chimiques sont généralement employés pour contrôler la croissance de microorganismes sur les textiles.<sup>4,5</sup>

Pour l'obtention des matériaux textiles, antibactériennes il y a deux voies :

La production de fibres antibactériennes et l'utilisation de ces fibres, en général en mélange avec des autres fibres, pour la production des textiles ;

Le traitement des textiles déjà confectionnés de fibres classiques.

Dans les deux cas il faut utiliser des modificateurs chimiques (produits antimicrobiens), qui possèdent une activité spécifique contre les microorganismes. Les produits antimicrobiens se divisent dans deux classes : migrateurs (qui ne sont pas liés au substrat) et non migrateur (qui sont fixés sur le substrat). La

---

\* Corresponding author: andr.sarbu@gmail.com

plupart des modificateurs sont migrants, comme par exemple le triclosan ou les zéolites contenant des ions métalliques, surtout d'argent.<sup>6</sup> Ils ont les désavantages principaux qu'il peuvent être toxiques ou irritants pour la peau ou pour les yeux, qu'ils disparaissent de la fibre par lavages et que les microorganismes visés s'habituent peu à peu avec le biocide en devenant immunes, ce qui rend leur activité nulle à court terme. Les non migrants sont immobilisés sur le substrat et tuent les microorganismes lorsque ceux-ci entrent en contact avec eux. Puisqu'ils sont greffés, l'efficacité de ces textiles ne décroît pas dans le temps. Cette technologie est recommandée pour les textiles qui entrent en contact avec les gens ou quand on a besoin d'une action permanente.<sup>7</sup>

Les produits conventionnels, migrants, quittent le matériel et entrent dans les microorganismes, en fonctionnant comme un poison.<sup>8</sup> Il se produit une zone stérile (zone d'inhibition) autour du matériel. À la limite de cette zone il y a des microorganismes qui sont affectés, mais pas morts, et qui, dans après quelques générations, deviennent immunisés au poison. Les produits non conventionnels, non migrants, à l'échelle moléculaire, pénètrent physiquement la membrane cellulaire et détruisent les substances de l'intérieur du microorganisme. Ainsi les microorganismes n'ont pas la possibilité de s'adapter au produit antimicrobien.

Il y a dix ans on pouvait trouver sur le marché quelques fibres antibactériennes seulement. Maintenant il y en a plus d'une vingtaine, comme par exemple Amicor de Acordis, Rhovyl AS et Rhovyl AS+ de Rhovyl, Silfresh de Novaceta, Terital Saniwear T15 AB et Leacril Saniwear de Montefibre.<sup>9</sup>

Les données de littérature montrent qu'il y a un intérêt croissant pour la production des fibres antibactériennes et qu'il est préférable de fixer le produit antibactérien sur le substrat. Bien que l'on connaisse des méthodes chimiques d'immobilisation du biocide sur les fibres cellulosiques, par voies chimiques (à travers des sels quaternaires d'ammonium avec des résidus de silane<sup>10</sup> ou par greffage<sup>11</sup>), les méthodes physiques, apparemment plus simples, sont moins explorées.

Le but de ce travail est de tenter d'obtenir une nouvelle fibre antimicrobienne, par inclusion d'un copolymère comportant des groupements ammonium quaternaire, dans la solution de filage d'une fibre acrylique, de manière à réaliser une immobilisation physique du produit antimicrobien. On a surtout suivi l'influence du sel quaternaire sur la rhéologie de la solution de filage, les influences de cet additif dans le processus d'obtention de la fibre et les propriétés physico-mécaniques et bactéricides des fibres obtenues

## RESULTATS ET DISCUSSION

### 1). Filage et propriétés physico- mécaniques

Pour mettre en évidence l'influence de l'agent biocide sur le processus de filage on a préparé 3 solutions de filage de mélange de copolymère MELANA avec des copolymères biocides I et II et une solution étalon de MELANA sans biocide. Les compositions des solutions de filage sont présentées dans le Tableau 1

Dans tous les cas on a obtenu des solutions de filage claires, parfaitement homogènes. Les valeurs de la viscosité dynamique moyenne présentées dans le Tableau 1 montrent que l'introduction du copolymère biocide produit une réduction de la viscosité dynamique qui dépend de la nature et de la concentration de l'agent. Toutes les valeurs de la viscosité dynamique moyenne présentées dans le Tableau 1 se trouvent dans le domaine filable.

Tableau 1  
Paramètres de dissolution

Paramètres	Solution 1	Solution 2	Solution 3	Etalon MELANA
code	M1	M2	M3	M4
Agent biocide	I=POLY 1199059B	II=POLY 0801095P	II=POLY 0801095P	Sans biocide
Concentration totale de polymère en solution, %	20	20	20	20
Concentration du biocide dans le mélange de polymères	10	10	12	-
Viscosité dynamique moyenne à 70°C, cP	2993	2497	1924	4660

Les essais de filage se sont déroulés dans de bonnes conditions sur une installation micro pilote de filage de solution par voie humide, dans des conditions assez proches de celles utilisées pour l'étalon MELANA. Les fibres obtenues ont été caractérisées du point de vue physico- mécanique. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2  
Propriétés physico-mécaniques des fibres acryliques modifiées

PROPRIÉTÉ	M1 Agent I 10%	M2 Agent II 10%	M3 Agent II 12%	M4 Etalon MELANA
Finesse, den	3,4	2,7	3,1	3,3
Ténacité, gf/den, a U=65%; T=21 <sup>0</sup> C	2,24	2,27	2,25	2,56
Ténacité en milieu humide, gf/den	1,78	2,02	1,85	1,98
Elongation jusqu'à la rupture, % a U=65%; T=21 <sup>0</sup> C	19	19	19	22
Elongation jusqu'à la rupture, % en milieu humide	22	22	23	25
Hygroscopicité % a U=65%; T=21 <sup>0</sup> C	1,95	2,30	2,00	1,80
Gonflage volumique en eau %	2,85	2,80	2,90	faible

Sur le Tableau 2 on peut constater que les fibres obtenues par inclusion de copolymères biocides dans MELANA ont des propriétés dans le domaine textile, mais un peu plus faibles que l'étalon MELANA. On remarque aussi que l'hygroscopicité et le gonflage volumique dans l'eau sont plus grandes (surtout le gonflage) ce qui est explicable par l'hydrophilie plus élevée (par rapport à MELANA) des copolymères biocides introduits.

### 2). Caractérisation antimicrobienne des fibres

Les premiers tests ont été effectués par la méthode de la zone d'inhibition. Dans les Tableaux 3 et 4 on présente les résultats obtenus pour les deux microorganismes : *Staphylococcus aureus* Oxford 10279 i.c et respectivement *Escherichia coli* Bruxelles 10164 i.c.

Tableau 3  
Résultats bactériologiques par la méthode de la zone d'inhibition pour l'organisme test:  
*Staphylococcus aureus* Oxford 10279 i.c.

EPREUVE	Développement bactérien	Zone d'inhibition	L'évaluation de l'effet antimicrobien
I. M4 (MELANA étalon)	présent	Absente W<0	Sans effet
II. M1 (avec biocide I, 10%)	présent	Absente W<0	Sans effet
III. M2 (avec biocide II 10%)	présent	Absente W<0	Sans effet
IV. M3 (avec biocide II 12%)	présent	Faible, non mesurable, W<0	Effet insuffisant
V. Solution 2% de copolymère acrylique I =Poly 119959B	absent	Claire, W=0	Bon effet
VI. Solution 2% de copolymère acrylique II=Poly 081095 P	absent	Claire W=1	Bon effet

Tableau 4  
Résultats bactériologiques par la méthode de la zone d'inhibition pour l'organisme test:  
*Escherichia coli* Bruxelles 10164 i.c.

EPREUVE	Développement bactérien	Zone d'inhibition	L'évaluation de l'effet antimicrobien
I. Fibre M4 (MELANA étalon)	présent	Absente W<0	Sans effet
II. Fibre M1 (avec biocide I, 10%)	présent	Absente W<0	Sans effet
III. Fibre M2 (avec biocide II 10%)	présent	Absente W<0	Sans effet
IV. Fibre M3 (avec biocide II 12%)	présent	Absente W<0	Sans effet
V. Solution 2% de copolymère acrylique I=Poly 119959B	faible	faible, non mesurable, W<0	Effet insuffisant
VI. Solution 2% de copolymère acrylique II= Poly 081095 P	absent	Claire W=0	Bon effet

Les résultats dans les Tableaux 3 et 4 montrent que les fibres testées par la méthode de la zone d'inhibition présentent un manque d'activité antimicrobienne ou une activité insuffisante. Cette constatation peut avoir deux causes : soit le bactéricide n'a pas d'activité antimicrobienne, soit qu'il est fixé physiquement dans la fibre et donc ne forme pas de zone d'inhibition. Pour éliminer la première alternative on a fait le test de la zone d'inhibition en mettant au lieu de la fibre une solution à 2% dans le DMF du copolymère biocide I et II respectivement. Cette fois ci, on a remarqué une zone d'inhibition claire pour les deux biocides contre *Staphylococcus aureus* Oxford 10279 *i.c* et pour le biocide II contre *Escherichia coli* Bruxelles 10164 *i.c*. Mais les résultats sont dénaturés à cause du solvant (DMF), ce qui est démontré dans le Tableau 5 où on présente les valeurs de destruction des germes *Staphylococcus aureus* Oxford 10279 *i.c* et *Escherichia coli* Bruxelles 10164 *i.c*. déterminés par la méthode de la concentration minimale inhibitoire sur le solvant pur (DMF) en comparaison avec l'eau.

Tableau 5

Résultats bactériologiques par la méthode de la concentration minimale inhibitoire sur le solvant et l'eau

Substance	<i>Staphylococcus aureus</i>				<i>Escherichia coli</i>			
	15 min		1 heure		15 min		1 heure	
	Numéro de germes/mL	% de destruction	Numéro de germes/mL	% de destruction	Numéro de germes/mL	% de destruction	Numéro de germes/mL	% de destruction
DMF	0	100	0	100	3000	99,9	0	100
Eau	4,5 millions	0	3,8 millions	0	4,5 millions	0	5 millions	0

Dans ces circonstances on a déterminé l'activité des biocides I et II poudre par la méthode du flacon agité. Pour pouvoir faire la comparaison avec les fibres, la quantité de biocide utilisé dans le test à été de 0,075 g au lieu de 0,750 g, puisque le contenu de biocide dans les fibres est d'environ 10%. Les résultats sont présentés dans sur le Tableau 6.

Tableau 6

Résultats bactériologiques par la méthode du flacon agité pour les biocides poudre.

BIOCIDE	<i>Staphylococcus aureus</i>			<i>Escherichia coli</i>		
	N germes/mL	N <sup>1</sup> germes/mL	% de destruction	N germes/mL	N <sup>1</sup> germes/mL	% de destruction
I=Poly 119959B	71000	< 10	99,9	100000	50000	50
II= Poly 081095 P	71000	100	99,8	100000	12000	88

Les résultats du Tableau 6 montrent que les deux biocides sont très actifs contre *Staphylococcus aureus* et assez actifs contre *Escherichia coli*. Donc, la seule explication possible des résultats des Tableaux 3 et 4 – obtenus sur les fibres modifiées – c'est que le biocide est fixé physiquement dans la fibre. La confirmation directe de cette supposition est présentée dans les Tableaux 7 et 8 qui montrent les résultats obtenus sur les fibres par la méthode du flacon agité contre le *Staphylococcus aureus* Oxford 10279 *i.c* et respectivement contre *Escherichia coli* Bruxelles 10164 *i.c*.

Tableau 7

Résultats bactériologiques par la méthode du flacon agité l'organisme test:  
*Staphylococcus aureus* Oxford 10279 *i.c*.

EPREUVE	Temps de contact	Concentration de la suspension-test, CFU/mL	% de réduction
Fibre M4 (MELANA étalon)	T = 0	36.000	0
	T = 1 h	37.000	
Fibre M1 (biocide I 10%)	T = 0	39.000	0
	T = 1 h	39.000	
Fibre M3 (biocide II 12%)	T = 0	25.000	100
	T = 1 h	0	

Tableau 8

Résultats bactériologiques par la méthode du flacon agité l'organisme test:  
*Escherichia coli* Bruxelles 10164 *i.c*.

EPREUVE	Temps de contact	Concentration de la suspension-test, UFC/mL	% de reduction
Fibre M4 (MELANA étalon)	T = 0	20.000	0
	T = 1 h	20.000	
Fibre M3 (biocide II 12%)	T = 0	18.000	99,9%
	T = 1 h	12	

Les résultats des Tableaux 7 et 8 montrent que les fibres du filage M3, contenant le copolymère biocide II, présentent une activité antibactérienne importante contre les deux germes. En revanche la fibre M1, contenant le copolymère I ne possède pas d'activité antimicrobienne après une heure de contact avec le *Staphylococcus aureus* et *Escherichia coli*, bien que le biocide I montre la même activité que le biocide II contre *Staphylococcus aureus*. La différence d'activité antimicrobienne des deux fibres biocides pourrait être expliquée par leurs structures différentes. Probablement le copolymère biocide II conduit à une structure avec des pores plus grands ou une structure couche- milieu, qui permet l'accès du microorganisme vers le copolymère biocide. De toutes façons, les résultats obtenus montrent la possibilité d'obtenir des fibres acryliques avec une réduction de 100% pour *Staphylococcus aureus* Oxford 10279 i.c. et de 99,9% pour *Escherichia coli* Bruxelles 10164 i.c. par l'immobilisation physique des copolymères biocides dans les fibres acryliques.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### a). Matières premières

Dans le travail on a utilisé les suivantes matières premières :

A- Le copolymère acrylique « MELANA », fourni de SC. Melana SA- Săvinești, ayant les propriétés :

- composition chimique : 92% acrylonitrile, 7% acétate de vinyle et 1%  $\alpha$ - méthyle styrène :
- Viscosité relative dans la solution 0,3% en diméthyle formamide à 25 °C : 1,54

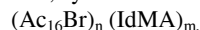
B- Des copolymères biocides greffés par des sels d'ammonium quaternaires, synthétisés par l'Université Provence de Marseille, laboratoire de chimie macromoléculaire :

- I= Le copolymère acrylique POLY 1199059 B, ayant la formule :



dans laquelle,  $n=9.5$ ,  $m=71.3$  et  $p= 19.2$

- II= Le copolymère acrylique POLY 0801095 P, ayant la formule :



dans laquelle,  $n=80$  et  $m=20$ .

C- le solvant: diméthyle formamide (DMF), pour analyse, fourni par Merck.

### b). Les propriétés rhéologiques des solutions de filage

Les propriétés rhéologiques ont été déterminées sur un rhéomètre avec des cylindres coaxiaux type Rheotest II. La viscosité dynamique moyenne a été calculée comme la valeur moyenne des viscosités dynamiques déterminées à différents gradients de cisaillement.

### c) Les recherches de filage

Les recherches de filage ont été réalisées sur une installation de filage de solution par la voie humide. Le processus de filage comprend les étapes suivantes:

- filtrage de la solution de filage;
- dégazage
- re-filtrage
- coagulation
- étirage humide
- séchage
- étirage sec.

Les paramètres du processus de filage ont été proches de ceux utilisés pour le filage de MELANA dans le DMF. On a remarqué une coagulation sans ruptures et collages de filaments et les processus d'étirages se sont déroulés dans de bonnes conditions.

### d). Les propriétés physico- mécaniques

Les propriétés physico- mécaniques des fibres ont été déterminées suivant les normes roumaines respectives.

### e). Les propriétés bactéricides

On a utilisé les méthodes suivantes:

- La méthode de la zone d'inhibition consiste à mettre un échantillon du matériel biocide en contact avec une plaque d'agar nutritif sur laquelle on a étalé un microorganisme. L'effet antimicrobien a été déterminé par la mesure du diamètre de la zone d'inhibition du développement microbien autour de l'échantillon. Les souches utilisées dans ce travail ont été :

*Staphylococcus aureus* Oxford 10729 i.c. (microorganisme gram-positif);

*Escherichia coli* Bruxelles 10164 i.c. (microorganisme gram-négatif);

Le calcul de la valeur de la zone d'inhibition se fait avec la formule :

$$W = \frac{T - D}{2}$$

où, W= diamètre de la zone d'inhibition (mm), T= dimension totale de l'échantillon et de la zone claire (mm), D= dimension de l'échantillon (mm).

Quand  $W \geq 0$ , l'échantillon est entièrement protégé contre la contamination du germe test et on considère alors un bon effet antimicrobien.

- la méthode de la concentration minimale d'inhibition s'applique pour les solutions de substances biocides. La méthode consiste à mettre en contact la solution avec l'inoculum du microorganisme test pendant 15 et 60 minutes, sous agitation. On prend une quantité du mélange et on fait des dilutions dans les bouillons nutritifs et on les incorpore dans la gélose (TSA). Après incubation des plaques à 37° C pendant 48 heures, on compte les bactéries vivantes exprimées en unités formatrices de colonies-UFC/mL. En parallèle, on réalise la même procédure en utilisant l'eau au lieu de la solution de substance biocide. Les microorganismes – test utilisés dans le travail ont été *Staphylococcus aureus Oxford 10279 i.c.* et *Escherichia coli Bruxelles 10164 i.c.*

Le résultat est calculé selon la formule :

$$\frac{X - Y}{X} \times 100 = D$$

où X= nombre de bactéries pour l'inoculum en contact avec l'eau (UFC /mL), Y= nombre de bactéries pour l'inoculum en contact avec la solution biocide pendant une durée de 15 ou 60 min. (UFC/mL), D= pourcentage de destruction (%).

La méthode du flacon agité consiste à mettre 70 mL d'eau stérile dans un flacon stérile Erlenmeyer de 150mL et à ajouter 0.75 g de fibres à tester. Au temps 0 (t=0) on ajoute dans le flacon 5 mL de suspension du germe-test de concentration  $1-3 \times 10^5$  germes / mL, puis on agite le flacon pendant une heure. En parallèle, on fait un test semblable sans l'échantillon de fibres. Après une heure, on prend 1 mL du mélange et on fait des dilutions successives jusqu'à 1 :1000 et 1 mL de chaque dilution est mis sur une plaque d'agar. Les plaques d'agar sont incubées à 37° C pendant 48 heures, après quoi on compte les bactéries développées dans l'épreuve de référence -sans les fibres- (N en UFC/mL) et dans l'épreuve testée- avec des fibres biocides- (N<sup>1</sup> en UFC/mL). Les germes tests ont été *Staphylococcus aureus Oxford 10279 i.c.* et *Escherichia coli Bruxelles 10164 i.c.* On fait le calcul selon la formule suivante :

$$\frac{N - N^1}{N} \times 100 = R$$

où R= pourcentage de réduction (%).

Tous les pourcentages dans ce travail sont des pourcentages en masse.

## BIBLIOGRAPHIE

1. M. C. Thiry, *AATCC Rev.*, **2001**, 11, 11-175
2. P. B. Hudson, A. C. Clapp, and D. Kness, "Joseph's Introductory Textile Science", Sixth Edition. Harcourt Brace Jovanovich Publishers, Orlando, Florida, 1993, p.350-361
3. H. J. Lee and S. H. Jeong, *Text. Res. J.*, **2005**, 75, 551-556.
4. J. Lin, S. Qiu, K. Lewis and A. M. Klivanov, *Biotechnol. Lett.*, **2002**, 24, 801-805
5. J. Lin, S. Qiu, K. Lewis and A. M. Klivanov, *Biotechnol. Bioeng.*, **2003**, 83, 168-172
6. C. O'Neill, D. E. Beving, W. Chen and Y. Yan, *AIChE J.*, **2006**, 52, 1157-1161
7. J. R. Malek and J. L. Speier, *J. Coated Fabr.*, **1983**, 12, 38 – 46
8. A. F. Baldwin, (Burlington Industries, Inc. -Greensboro, NC), United States Patent 4411928, oct.10 1983
9. G. Fisher, *Int. Fiber J.*, **2001**, 16, 12-13
10. L. Huang and A. E. Tonelli, *J. Macromol. Sci., Revs. Macromol Chem. Phys.*, **1998**, 38, 781
11. Y. Sun and G. Sun, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 84, 1592-1599