UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **« Matériaux, Mécanique, Génie Civil et Électrochimie »**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

« Mouna MESSAOUD »

Thèse dirigée par **« Michel LANGLET »**

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP)**

dans **l'École Doctorale « Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Énergétique, Environnement, Procédés, (IMEP-2) »**

Fonctionnalisation Anti-bactérienne *Passive* ou *Active* de Supports Textiles par Voie Sol-Gel ou Photochimique

----

L'association du TiO_2 et de la Chimie Douce

Thèse soutenue publiquement le **« 11 Février 2011 »**,
devant le jury composé de :

Monsieur, Franz BRUCKERT
Professeur à Grenoble INP, (Président)
Madame, Laurence SCHACHER
Professeur à l'ENSI Sud Alsace, (Rapporteur)
Monsieur, Stéphane PAROLA
Professeur à l'Université Lyon I, (Rapporteur)
Madame, Nadia OULAHAL
Maître de Conférences à l'Université Lyon I, (Membre)
Madame, Isabelle FERREIRA
Ingénieur à l'Institut Français du textile et de l'habillement, (Membre)
Monsieur, Michel LANGLET
Directeur de Recherche CNRS, (Directeur de thèse)

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet ACTIPROTEX au LMGP (Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique) de l'Institut Polytechnique de Grenoble. Je tiens donc tout d'abord à remercier le directeur du laboratoire, Monsieur B. Chenevier, pour son accueil.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame Laurence Schacher et Monsieur Stéphane Parola, respectivement professeurs à l'Université de Haute-Alsace et l'Université Claude Bernard Lyon1, pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail de thèse. Je suis également sensible à l'honneur que m'ont fait les examinatrices, Madame Isabelle Ferreira et Madame Nadia Oulahal, pour avoir participé à l'évaluation de ce travail. Je veux finalement remercier chaleureusement Monsieur Franz Bruckert, professeur à l'Institut Polytechnique de Grenoble, pour avoir présidé le jury de ma soutenance de thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à Monsieur Michel Langlet, mon « chef », officiellement mon directeur de thèse, pour m'avoir accueillie si chaleureusement au sein de son groupe et désigné en tant que quatrième mousquetaire de l'équipe « CLeFS ». Je lui suis également reconnaissante pour sa grande disponibilité, ainsi que pour ses exceptionnelles qualités pédagogiques et scientifiques. Je le remercie également de m'avoir conseillée, encouragée et soutenue tout au long de la thèse avec patience, une grande patience même, et pour la confiance qu'il m'a accordée. Nos continuelles réunions et discussions autour des chiffres ont sûrement été la clé de l'accomplissement de ce travail. S'il y a beaucoup de gens qui le qualifient à tort de personne sévère, tel un certain *Docteur House*, il a toujours montré beaucoup de compassion à chaque fois que mes larmes m'ont trahie ou que les chiffres et les événements m'ont dépassée. J'ai beaucoup appris à ces côtés, tant sur le plan professionnel que sur le plan humain, et je lui adresse toute ma gratitude et espère que cette thèse sera un remerciement suffisant au soutien et à la confiance sans cesse renouvelée dont il a fait preuve à mon égard.

Ce travail est le résultat d'étroites collaborations avec les partenaires du projet ACTIPROTEX. Je souhaite donc remercier vivement Elise Chadeau et Nadia Oulahal (LRGIA) pour le travail fourni afin de mener à bien les tests antibactériens, Céline Bruno et le professeur Didier Léonard (LSA) pour m'avoir initiée aux analyses de l'extrême surface. Je

tiens à remercier Christine Darroux, Isabelle Ferreira et Michel Bourgeois pour m'avoir beaucoup appris de par leur savoir faire dans le domaine textile et pour leur dynamisme au sein de l'IFTH. J'adresse également un très grand merci aux industriels, Madame Farida Simone et Monsieur Nicolas Mouzon pour m'avoir fait confiance et pour les supports textiles fournis durant le projet Actiprotex.

Je n'oublierai pas de remercier Francine Roussel-Dherbey (CMTC), Patrick Chaudouet (LMGP) et Laetitia Rapenne (LMGP) qui ont également contribué à la réussite de cette thèse, respectivement à l'aide de leur caractérisation d'imageries MEB-FEG et TEM. Leur expertise et l'intérêt qu'ils ont montré pour mon sujet de thèse ont sans aucun doute apporté une valeur ajoutée à mes échantillons textiles, des supports très nouveaux au LMGP. Je tiens également à remercier vivement Grégory Berthomé (Simap), pour avoir réalisé de nombreuses caractérisations XPS, Stéphane Coindeau (CMTC) et Hervé Roussel (LMGP) pour les caractérisations par DRX ainsi qu'Odette Chaix (LMGP), pour son aide et ses conseils à mes débuts en spectroscopie RAMAN.

Cette thèse n'aurait pas été peinte avec les mêmes couleurs sans les artistes de l'équipe sol-gel, devenue avec le temps l'équipe CLeFS. Merci David pour le temps que tu as consacré à mon apprentissage sol-gel ainsi que toutes les discussions scientifiques intéressantes autour d'un bon café. Merci Manu pour ton esprit « cool » et ta bonne humeur et pour avoir joué à merveille le rôle du guide touristique lors de notre séjour au Brésil. Un grand merci à Samir avec ta personnalité si forte ainsi que pour l'aide que tu as su apporter à toute l'équipe, sans oublier les matchs de foot dans lesquels tu as été un adversaire redoutable. Last but not least, je tiens à adresser un grand merci à Clairette pour m'avoir soutenue dans les périodes difficiles de la rédaction du manuscrit ainsi que pour son agréable compagnie dans la salle sol-gel (entre nénettes !) une fois exclus tous les membres masculins de l'équipe. Je te souhaite une très bonne continuation dans la quête de la super-hydrophilie.

J'adresse aussi mes remerciements à mes collègues de bureaux pour leur charmante compagnie et leurs encouragements durant ces années de thèse et à tous les étudiants qui ont séjourné au LMGP pour leur sympathie. Je témoigne également ma sympathie aux personnels techniques et administratifs du laboratoire qui ont permis le bon déroulement de mon travail.

Je souhaite tout particulièrement remercier Anne Marie Scotto, Latifa Boudiba, Virginie Charrière et Josiane Viboud avec lesquelles mes problèmes administratifs ont été toujours réglés avec une grande patience et compréhension.

Le plus fort de mes remerciements va à Rached et Thomas pour m'avoir soutenue dès mes premiers jours au LMGP et jusqu'aux dernières lignes de ce manuscrit. Je les félicite pour la patience qu'ils ont montrée pour supporter au quotidien mon humeur de thésarde jamais contente d'elle-même et pour avoir toujours cru en moi. Merci d'avoir été là tous les jours.

Un grand merci à ma famille pour m'avoir toujours encouragée, m'avoir laissé le choix de tracer mon chemin souvent difficile à accepter et s'être inquiété du bon déroulement de mes études. Merci pour cette confiance sans laquelle je n'aurais jamais tenu le coup tout au long de ce parcours universitaire.

Je tiens à remercier Michelle Raoux, pour le petit café préparé soigneusement chaque matin, son humour et les discussions très intéressantes que nous avons partagées régulièrement autour d'un thé aux épices indiennes. Mon séjour chez toi m'a permis de découvrir au mieux la France à travers les randonnées dans le Vercors, la lecture du canard enchaîné, la découverte du « *viager* » et « *les enfants du paradis* » et bien d'autre choses.

Pour terminer, je tiens à remercier tout particulièrement plusieurs amis qui m'ont soutenu. Merci à Hajra et Afzal pour leur amitié sincère et les cours d'Urdu. Merci pour Aurélie et Moeiz pour m'avoir accompagnée au cours de Body Combat. Je tiens à remercier le groupe de danse la Momposina, Andrea pour m'avoir fait découvrir les danses colombiennes et pour sa bonne humeur, Jenny, Charly, Amanda, Jessica, et Jonathan pour leur amitié et encouragement.

A mon papa, Béchir

Introduction Générale

Les motivations de ce travail de thèse entrent dans les objectifs du projet Actiprotex mené au sein du pôle de compétitivité Rhône-Alpin Techtera. Elles visent principalement à des fonctionnalisations anti-bactériennes sur textiles. L'objectif du projet Actiprotex est en effet de développer des textiles de protection contre les micro-organismes pour différents domaines d'application (médical, sanitaire, agroalimentaire, etc.). L'intérêt des textiles anti-bactériens, en croissance depuis une dizaine d'années, découle du fait que la lutte contre les infections (maladies nosocomiales, développement de biofilms, etc.) et leur propagation est devenue un enjeu majeur dans le domaine de la santé publique. Cet enjeu découle directement des conséquences de ces infections sur la collectivité car, malgré des procédures hygiéniques importantes établies dans les milieux professionnels et l'usage fréquent d'antibiotiques pour prévenir les infections bactériennes, la prédominance de ces infections n'est pas réduite [1-4]. Ainsi, les textiles anti-bactériens sont particulièrement développés pour protéger les usagers contre la propagation des infections nosocomiales, freiner la formation des biofilms pathogènes et éliminer les sources d'infections, d'où leur grand intérêt dans l'industrie textile [5-7]. Pour rendre un textile anti-bactérien, de nombreux agents *actifs* peuvent être incorporés physiquement ou chimiquement dans les textiles, parmi lesquels on citera le triclosan, l'ammonium quaternaire, le chitosan, ou encore des nanoparticules (NPs) métalliques.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes ainsi intéressés à des NPs d'argent métallique. Les composés à base d'argent, étant biocompatibles à des concentrations efficaces, sont particulièrement étudiés comme agents de lutte contre les micro-organismes lorsqu'ils se présentent sous la forme de particules non agglomérées et bien dispersées [8-12]. D'une part, l'effet anti-bactérien des cations argent est bien connu et a déjà été étudié en détails dans la littérature [13]. D'autre part, les NPs d'argent métallique ont montré récemment un potentiel prometteur comme agents anti-bactériens ou anti-microbiens [14]. Ainsi, l'utilisation de NPs d'argent métallique présentant des propriétés physico-chimiques uniques ouvre la possibilité d'une nouvelle génération de matériaux anti-bactérien *actifs* dont les mécanismes d'action restent toutefois encore insuffisamment compris [15].

Parmi les nombreuses variétés disponibles d'agents anti-bactériens, les espèces porteuses de cations ammonium quaternaire (QAC) ont également été largement utilisées pendant des décennies pour désinfecter des surfaces variées, par exemple dans des environnements cliniques et industriels. L'intérêt particulier de ces composés est basé sur des

avantages spécifiques incluant entre autre un large spectre d'activité contre les bactéries Gram-négatif et Gram-positif, les levures ou les moisissures, ainsi qu'une efficacité notable sur une large gamme de pH [16-19]. Des composés QAC, dédiés à une fonctionnalisation anti-bactérienne *active* sur des matériaux textiles, ont déjà été soumis à de nombreuses évaluations et commercialisés [5-6, 20], mais ils font toujours l'objet de recherches intensives. Ces espèces actives ont également été étudiées au cours de ce travail.

Enfin, pour lutter efficacement contre les maladies d'origine bactérienne, il n'est pas toujours nécessaire de passer par une destruction totale des bactéries si l'on tient compte du fait que l'adhésion des bactéries à la surface des supports textiles est une des étapes clé dans l'apparition des maladies causées par les bactéries pathogènes. Ainsi, l'inhibition de l'adhésion bactérienne (fonction bactériostatique) peut découler d'une modification des interactions hydrophiles/hydrophobes entre la surface du textile et la bactérie, lesquelles sont considérées comme étant les plus influentes dans la phase d'adhésion bactérienne initiale [21-24]. Habituellement, les bactéries hydrophobes préfèrent des surfaces hydrophobes et les bactéries hydrophiles des surfaces hydrophiles [23, 25-26]. Par exemple, un comportement bactériostatique (*passif*) peut être induit par un traitement hydrophobe sur des textiles à base de coton naturellement hydrophile. En réduisant l'énergie de surface du coton, le traitement hydrophobe va s'opposer à l'adhésion des bactéries hydrophiles [27]. Ce type de fonctionnalisation anti-bactérienne *passive* a également fait l'objet d'études au cours de cette thèse.

Pour induire différentes fonctionnalisations anti-bactériennes sur textiles, nous proposons dans ce travail de thèse deux méthodes de chimie-douce en solution liquide : le sol-gel et la photochimie. Bien que souvent proposées dans la littérature pour étudier différents types de fonctionnalisation, ces deux méthodes ont jusqu'à maintenant été très peu prospectées pour une fonctionnalisation anti-bactérienne sur textiles, et lorsque ces méthodes sont proposées pour de telles applications, les protocoles et les formulations décrits dans la littérature restent souvent complexes. L'originalité de notre travail se traduit donc en particulier par la proposition de protocoles d'élaboration simplifiés plus en adéquation avec des aspects industriels. Nous montrerons ainsi comment ces protocoles sont essentiellement basés sur l'utilisation de nanoparticules de TiO_2 formulées par voie sol-gel, lesquelles jouent à la fois un rôle d'"outil" de fonctionnalisation lors de protocoles d'élaboration par voie

photochimique et de "brique" de fonctionnalisation lors de protocoles d'élaboration par voie sol-gel.

Ce travail de thèse est divisé en six chapitres :

- Le chapitre I est consacré à une présentation générale des textiles utilisés pour la protection des individus contre les micro-organismes et les maladies infectieuses qu'ils engendrent. Les différentes méthodes proposées dans la littérature pour obtenir une fonction anti-bactérienne sur des supports textiles sont également abordées. Enfin, sont présentés brièvement le contexte et les objectifs de la thèse.

- Le chapitre II est consacré à une présentation générale de la méthode sol-gel dans ses grands principes. Deux exemples illustrant cette méthode sont abordés : le TiO_2 et les hybrides organiques/inorganiques (HOI). Nous présentons en particulier les principales propriétés de l'oxyde de titane et les protocoles développés au LMGP pour élaborer le TiO_2 par voie sol-gel. Une introduction des HOI est ensuite abordée. Nous terminerons par une description des méthodes de dépôt et imprégnation utilisées dans cette thèse.

- Les méthodes analytiques de microscopie, suivies des techniques spectrométriques et structurales utilisées comme outils de caractérisation, sont présentées dans le chapitre III. Sont ensuite présentés les méthodes et les protocoles utilisés pour caractériser les fonctionnalités de surface des supports étudiés (activité photocatalytique, mouillabilité et activité anti-bactérienne).

- Le chapitre IV constitue le premier chapitre expérimental. Nous y mettons en évidence la capacité des NPs TiO_2 à greffer un HOI hydrophobe (noté C16) et montrons comment cette méthode de greffage simple peut être extrapolée à la fonctionnalisation hydrophobe de supports textiles. Les aspects chimiques et morphologiques, ainsi que l'évaluation de la mouillabilité des composites TiO_2-C16 déposés sur un substrat modèle de silicium, sont tout d'abord discutés. Les résultats d'imprégnation des textiles avec ces sols composites, complétés par des tests anti-bactériens et une évaluation de l'accrochage « naturel » des composites, sont ensuite analysés.

- Le chapitre V est divisé en trois parties. La première discute l'élaboration de NPs d'argent métallique par réduction photocatalytique en présence de NPs TiO_2 anatase. Des études conduisant à la formation d'une suspension mixte Ag^0-TiO_2 optimisée et stable sont ensuite détaillées. La deuxième partie porte sur l'exploitation d'une suspension Ag^0-TiO_2 optimisée pour fonctionnaliser des textiles. La fonction anti-bactérienne des textiles traités avec des NPs Ag^0 est évaluée et discutée en détails. Des premières approches prospectives visant à améliorer l'accrochage des NPs d'argent sur le textile afin de résister à des conditions de lavage industriel sont présentées dans la troisième partie de ce chapitre.

- Le chapitre VI présente une approche sol-gel hybride conduisant à des NPs composites à base de QAC (notées QT). Nous y exploitons de nouveau la capacité des NPs TiO_2 à greffer des espèces HOI afin d'induire une fonctionnalisation anti-bactérienne *active* sur des tissus textiles. L'influence de la formulation des sols composites QT sur la composition chimique des espèces déposées, ainsi que la morphologie des revêtements obtenus sur différents supports sont étudiées. Des évaluations anti-bactériennes sur des textiles fonctionnalisés sont ensuite présentées et discutées en liaison avec l'activité anti-bactérienne du QAC. Au final, de premières évaluations de l'accrochage « naturel » des NPs composites QT sur les fibres textiles sont présentées.

Une conclusion générale, incluant quelques perspectives, est finalement développée en fin de manuscrit afin de clarifier et synthétiser l'ensemble des résultats obtenus dans cette thèse.

Références

1. Holme, I. Coloration Technology, **123**, p. 59 (2007).
2. Mahltig, B., Fiedler, D. and Böttcher, H. Journal of Sol-Gel Science and Technology, **32**, p. 219 (2004).
3. Mahltig, B., Haufe, H. and Böttcher, H. Journal of Materials Chemistry, **15**, p. 4385 (2005).
4. Purwar, R. and Joshi, M. AATCC Review, **4**, p. 22 (2004).
5. Ashjaran, A., Ghazi Saeidi, R., Yazdanshenas, E. and Rashidi, A. World Academy of Science, Engineering and Technology, **64**, p. 8 (2010).
6. Ramachandran, T., Rajendrakumar, K. and Rajendran, R. The institution of engineers journal -TX (India), **84**, p. 42 (2004).
7. Kim, H.W., Kim, B.R. and Rhee, Y.H. Carbohydrate Polymers, **79**, p. 1057 (2010).
8. Dubas, S.T., Kumlangdudsana, P. and Potiyaraj, P. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **289**, p. 105 (2006).
9. Kulpinski, P. e-Polymers **art.no.068**, (2007).
10. Lee, H.Y., Park, H.K., Lee, Y.M., Kim, K., et al. Chem. Commun., **15**, p. 2959 (2007).
11. Snouqiang, J., Newton, E., Chun-Wah Marcus, Y. and Chi-Wai, K. Textile Research Journal, **77**, p. 85 (2007).
12. Yang, C., Liang, G., Xu, K., Gao, P., et al. Journal of Materials Science, **44**, p. 1894 (2009).
13. Morones, J.R., Elechiguerra, J.L., Camacho, A., Holt, K., et al. Nanotechnology, **16**, p. 2346 (2005).
14. Singh, M., Singh, S., Prasada, S. and Gambhir, I.S. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures **3**, p. 115 (2008).
15. Bosman, A.W., Janssen, H.M. and Meijer, E.W. Chemical Reviews, **99**, p. 1665 (1999).
16. Harney, M.B., Pant, R.R., Fulmer, P.A. and Wynne, J.H. ACS Appl. Mater. Interfaces, **1**, p. 39 (2008).
17. Majumdar, P., Lee, E., Patel, N., Stafslien, S.J., et al. Journal of Coatings Technology and Research **5**, p. 405 (2008).
18. Yudovin-Farber, I., Beyth, N., Weiss, E.I. and Domb, A.J. Journal of Nanoparticle Research, **12**, p. 591 (2010).
19. Carson, R.T., Larson, E., Levy, S.B., Marshall, B.M., et al. J. Antimicrob. Chemother., **62**, p. 1160 (2008).
20. Ricci, G., Patrizi, A., Mandrioli, P., Specchia, F., et al. Dermatology, **213**, p. 224 (2006).
21. Busscher, H.J., Weerkamp, A.H., Van der Mei, H.C., Van Pelt, A.W.J., et al. J. Appl Environ Microbiol **48**, p. 980 (1984).
22. Krekeler, C., Ziehr, H. and Klien, J. Experientia. , **45**, p. 1047 (1989).
23. Vacheethasanee, K., Temenoff, J.S., Higashi, J.M., Gary, A., et al. J. Mater. Res. , **42**, p. 425 (1998).
24. Van Loosdrecht, M.C.M., Lyklema, J., Norde, W., Schraa, G., et al. Appl. Environ. Microbiol., **53**, p. 1893 (1987).

25. Hogt, A.H., Dankert, J., De Vries, J.A. and Feijen, J. J Gen Microbiol **129**, p. 1959 (1983).
26. Satou, N., Satou, J., Shintani, H. and Okuda, K. J. Gen. Microbiol., **134**, p. 1299 (1988).
27. Zhao, Q., Wang, S. and Muller-Steinhagen, H. Appl. Surf. Sci., **230**, p. 371 (2004).

Chapitre I

Fonction anti-bactérienne sur textile et objectifs de thèse

Sommaire

I.I Introduction 9
I.II Les textiles techniques : Généralités 9
I.I.1 Définition d'un textile 9
I.I.2 Fonctions spécifiques sur textile 10
I.III Nécessité d'une protection contre les micro-organismes 11
I.I.3 Le problème des micro-organismes 11
I.I.4 Le textile et les micro-organismes 15
I.IV Contexte et objectifs du travail de thèse 19
I.I.5 Le projet Actiprotex 19
I.I.6 Caractéristiques des textiles étudiés 21
I.V Conclusion 26

I.I Introduction

Dans ce chapitre sont présentées tout d'abord des généralités sur les textiles à usage technique et en particulier les textiles utilisés pour la protection des individus contre les micro-organismes et les maladies infectieuses qu'ils engendrent. On présente ensuite les différentes méthodes proposées dans la littérature pour obtenir une fonction anti-bactérienne sur des supports textiles. Enfin, sont présentés brièvement le contexte et les objectifs de la thèse.

Pour les besoins du présent chapitre, nous rappelons tout d'abord les définitions suivantes :

- Activité anti-bactérienne : action de destruction ou d'inhibition des bactéries.

Cette définition peut être subdivisée en deux nouvelles définitions :

- Activité bactériostatique : action de limitation de la multiplication attendue des formes végétatives des bactéries dans des conditions définies.
- Activité bactéricide : action de réduction partielle ou totale de la population bactérienne initiale.

Une variante importante de ces définitions est la suivante :

- Activité anti-fongique (fongistatique ou fongicide) : action de réduction partielle ou totale des champignons.

I.II Les textiles techniques : Généralités

I.I.1 Définition d'un textile

Un textile est le nom donné à toute étoffe ou matériau réalisé à partir de fils (à l'échelle macroscopique) obtenus par assemblage de fibres ou filaments (à l'échelle microscopique) [1]. Les fibres, les unités de base des matières premières textiles, sont l'une des formes les plus extraordinaires de la matière avec des propriétés spécifiques remarquables. Produites d'une manière naturelle ou chimique (on parle alors de fibres ou de filaments), elles sont caractérisées par leur longueur, leur diamètre (7-30 μm), leur élasticité, leur résistance mécanique ainsi que leur finesse (rapport longueur/diamètre) [2]. À partir des fils

unidimensionnels, les techniques de tissage et de tricotage, parmi d'autres techniques textiles, permettent d'obtenir des surfaces textiles bidimensionnelles (voire tridimensionnelles).

Le tissage consiste à entrecroiser dans un même plan des fils disposés dans le sens de la longueur du tissu, la chaîne, et des fils disposés perpendiculairement aux fils de chaîne, dans le sens de la largeur, la trame. Le liage obtenu entre les fils de chaîne et trame se définit par une armure (*Sergé, Toile, Satin*). Le tricotage consiste à former des boucles de fils les unes dans les autres afin de former une étoffe d'une armure donnée (*Jersey, Côte1x1, Interlock*). Il existe deux grandes familles de tricot : le tricot trame (*Rachel*), dans lequel le fil est alimenté dans le sens de la largeur de l'étoffe, et le tricot chaîne (*Chaîne*), où le fil est alimenté dans le sens de la longueur de l'étoffe.

On distingue deux grandes classes de textiles auxquelles s'ajoutent plusieurs sous classes possibles :

- *Classe I* : Les textiles traditionnels, destinés en général aux domaines de l'habillement et de l'ameublement.
- *Classe II* : Les textiles techniques qui désignent tout textile ayant des caractéristiques spécifiques (mécaniques, chimiques, physico-chimiques) et ayant une application technique autre que celles mentionnées pour la classe I. En d'autres termes, un textile technique est un textile traditionnel sur lequel on a rajouté une/des fonction(s) spécifique(s) pour des applications bien définies. Cette classe connaît un intérêt croissant depuis quelques décennies et a un marché global en forte croissance, aussi bien en volumes qu'en valeurs. Sur le niveau européen, ce marché a été estimé à 20,5 milliards d'euros en 2010 [3] .

I.I.2 Fonctions spécifiques sur textile

Actuellement, équiper un support textile avec une propriété technique additionnelle à ses propriétés intrinsèques présente un grand intérêt dans différents domaines. Ainsi, les textiles techniques, i.e. textiles fonctionnalisés, sont utilisés pour différentes applications tels que le confort (anti-odeur, anti-taches…), la protection des individus (vêtements de protection, vêtements professionnels…), le biomédical (les prothèses, les implants, les pansements…), le génie civil (les composites, le géotextile…) et autres [4]. Dans le secteur médical par exemple, les textiles techniques arrivent à répondre à de multiples critères

fonctionnels grâce à leur effet barrière, à leur capacité d'absorption, à leur biocompatibilité et à leur aptitude à la contention. Les textiles à application biomédicale « in situ » ont la capacité de répondre aux impératifs d'étanchéité, de résistance à l'éclatement et d'absence de coagulation au contact du sang. Cela fait déjà des décennies qu'ils entrent dans la composition de prothèses aussi bien vasculaires, articulaires ou ligamentaires [4].

Dans la littérature, plusieurs propriétés sur supports textiles ont été étudiées et ont fait l'objet de différents brevets qui ont abouti à leur tour à la commercialisation de textiles fonctionnels. Parmi ces textiles, on peut citer brièvement :

- *Textile hydrofuge* : Pour cette propriété, une fonction ou un caractère hydrophobe est conféré au textile en vue d'obtenir des articles imperméables à l'eau (vêtements de pluie, stores, tentes, etc.) [5-6]. Les composés fluorés sont souvent utilisés pour cette application et sont appliqués par différentes méthodes de greffage sur des polymères textiles [7].
- *Textile anti-tache* : Partant de la constatation que les taches sont maigres ou grasses, la fonction anti-taches conférée aux textiles découle d'un caractère à la fois hydrophobe et oléofuge. Cette fonction s'oppose donc à l'étalement et par conséquent à la pénétration des liquides d'origine aqueuse ou huileuse.
- *Textile anti-bactérien et anti-fongique :* Ces textiles permettent de prémunir contre toute allergie et infection. La fonction anti-bactérienne ou anti-fongique assure que la croissance des micro-organismes sur fibres textiles soit inhibée. Les textiles anti-bactériens peuvent être obtenus par différentes méthodes de fabrication et de fonctionnalisation. Dans ce qui suit, nous allons nous focaliser sur ce type de fonctionnalisation des supports textiles.

I.III Nécessité d'une protection contre les micro-organismes

I.I.3 Le problème des micro-organismes

I.I.1.1 Généralités

Le terme micro-organisme a remplacé celui de microbe pour décrire des organismes de taille microscopique appartenant à des groupes divers : bactéries, champignons, protozoaires, ainsi que les virus caractérisés par une structure non cellulaire. Les micro-organismes ont été

observés pour la première fois en 1674 par Van Leeuwenhoek, mais ils ne seront réellement identifiés que 200 ans plus tard [8]. Dans ce travail, on s'intéresse en particulier aux bactéries pathogènes dans leurs différents états de survie : bactérie libre en suspension (état planctonique) ou sous forme de biofilms (état sessile). Les bactéries pathogènes sont des bactéries responsables de plusieurs maladies infectieuses même chez un sujet (individu, surface) " sain ". Ces maladies infectieuses sont souvent induites par la formation des biofilms qui ont un pouvoir invasif. Ce pouvoir est défini comme la capacité d'une bactérie à se multiplier et à se répandre dans un organisme hôte malgré les défenses immunitaires et il est souvent responsable de différentes infections chez l'homme (infections nosocomiales, mycoses, infections bactériennes, etc.) et de contaminations alimentaires.

I.I.1.2 Les biofilms

Dans les écosystèmes naturels, les micro-organismes vivent généralement au sein de communautés microbiennes appelées biofilms. Un biofilm est constitué de micro-organismes adhérant à une surface ou une interface en milieu humide ou aqueux [9], on parle alors de communautés microbiennes sessiles. Ces micro-organismes sont englobés dans une matrice généralement constituée de polymères extracellulaires (EPS, de l'anglais "extrapolymeric substances") sécrétés par ces mêmes micro-organismes [10-11]. La première étude scientifique consacrée aux biofilms date de 1943 [12]. Depuis, des biofilms ont été observés dans de nombreux environnements, mais la prédominance du mode de vie sous forme de biofilm ne fut cependant affirmée qu'en 1978 [13]. Il a été montré que plus de 99% des bactéries se développent en biofilms sur une grande variété de surfaces telles que les métaux, les plastiques, les tissus vivants (tissus humains, feuilles et racines des végétaux), les surfaces minérales (pierres, bétons) et organiques (polymères) [14-15]. Un biofilm peut être constitué d'une seule ou de plusieurs espèces de bactéries mais aussi de champignons, algues, et protozoaires [16].

Les bactéries contenues dans un biofilm présentent des caractéristiques très différentes de leurs homologues planctoniques. Parmi ces caractéristiques on peut citer les modifications structurales de la cellule bactérienne [17-18], la mise en place d'un système de communication chimique ("quorum sensing") [19], une augmentation significative de leur

résistance aux agents anti-microbiens (désinfectants ou antibiotiques) et aux stress environnementaux (déshydratation, privation nutritionnelle, rayonnements ultraviolets…) [20]. Ces modifications dans les caractéristiques des bactéries, lors de leur passage d'un état planctonique à un état sessile, renforcent d'autant plus le danger des biofilms sur l'être humain en particulier.

La formation d'un biofilm bactérien sur une surface solide est un phénomène complexe dans lequel des processus physiques, chimiques et biologiques sont impliqués [21]. La constitution et l'évolution d'un biofilm peuvent être résumées en 5 étapes principales (figure I-1) [22] :

1- Le transport des bactéries sur les surfaces, par diffusion ou par flux turbulent.

2- L'adsorption : pratiquement instantanée, elle entraîne une modification physico-chimique des surfaces.

3- L'adhésion : elle est due à différents types de forces qui interviennent entre la surface inerte et la cellule vivante (Van der Waals, électrostatiques et interactions hydrophobes).

4- La colonisation : maturation du biofilm et mise en place de la structure tridimensionnelle du biofilm. C'est cette colonisation qui aboutit à la formation d'un biofilm.

5- Le détachement : il se produit naturellement lorsque la structure tridimensionnelle devient trop volumineuse.

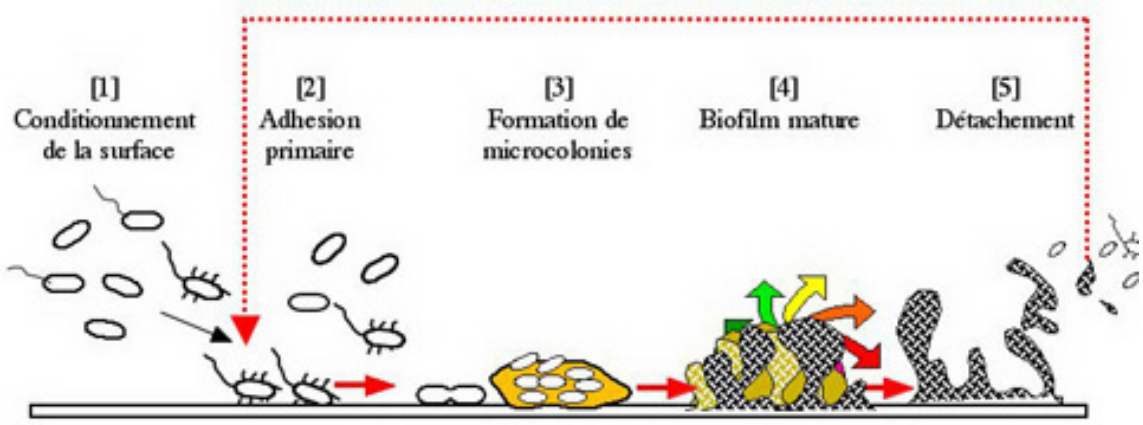


Figure I-1 : *Schéma de formation d'un biofilm.*

Des recherches récentes impliquent les biofilms comme réservoirs pour les micro-organismes pathogènes et sources d'épidémie. Les biofilms affectent profondément la santé humaine et la production industrielle. En effet, leurs impacts négatifs envahissent la santé publique, la qualité de l'eau, les surfaces dans les industries de la transformation des aliments et autres. Les biofilms peuvent également être responsables d'un grand nombre d'infections nosocomiales ou de mycoses.

I.I.1.3 Les infections nosocomiales et les mycoses

D'après le Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France et selon 100 recommandations pour la surveillance et la prévention des infections nosocomiales, une infection est dite nosocomiale si elle était absente à l'admission à l'hôpital. Lorsque la situation précise à l'admission n'est pas connue, un délai d'au moins 48 heures après l'admission (ou un délai supérieur à la période d'incubation lorsque celle-ci est connue) est communément accepté pour séparer une infection d'acquisition communautaire d'une infection nosocomiale. Cette définition concerne désormais aussi les infections contractées lors de soins hors du milieu hospitalier (cabinet médical, maison de retraite…).

Sur le plan mondial, les infections nosocomiales engendrent un taux de mortalité élevée avec des conséquences sociales et humaines considérables. En effet, 1 patient sur 20 contracte une infection hospitalière. Ces infections représentent la moitié des complications graves en milieu hospitalier et 100 000 morts/an sont recensés. Deux millions d'infections nosocomiales sont enregistrés dont la moitié sont en particulier liées aux implants [23]. En France, l'enquête nationale de prévalence des infections nosocomiales (2006) a abouti à des données épidémiologiques confirmant que ces infections sont causées par différents micro-organismes et essentiellement par des bactéries. Les bactéries sous forme de biofilms participent à elles seules à 65% des maladies nosocomiales. Selon la même enquête, les bactéries les plus souvent responsables de ces infections sont *Escherichia coli* (24,7%), *Staphylococcus aureus* (18,9%) et *Pseudomonas aeruginosa* (10%). Les infections nosocomiales les plus fréquentes sont les infections urinaires (30%), les pneumopathies (14.7%) et les infections du site opératoire (14.2%). Par conséquent, de nombreuses bactéries (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis, Vibrio cholerae, Escherichia coli , P.*

aeruginosa) ont fait l'objet de plusieurs études quant à leur capacité à former des biofilms dans le milieu médical, un milieu généralement très sensible à la présence des micro-organismes pathogènes [24-25]. D'une façon générale, les mesures de prévention des maladies nosocomiales dans les établissements de soin se basent essentiellement sur la surveillance, dans un premier temps, et l'action par rapport à une alerte d'infection, dans un second temps.

La mycose vaginale, ou candidose vaginale, est une autre manifestation de la présence nuisible des micro-organismes. C'est la colonisation du vagin par des champignons microscopiques de l'espèce Candida albicans. Les *candida* sont des hôtes normaux de la muqueuse vaginale, au même titre que d'autres micro-organismes. Ils sont normalement présents en faible nombre, et ne donnent aucun symptôme. Ce n'est que lorsque les *candida* deviennent dominants que les symptômes apparaissent. Cette affection est très fréquente puisque 75 % des femmes développent un jour ou l'autre une mycose vaginale, et que 40-50 % des femmes ont au moins 2-3 épisodes de vaginite au cours de leur vie (10 à 20 % des femmes souffrent même d'une candidose vaginale récidivante, soit 4 épisodes par an ou plus) [26].

I.I.4 Le textile et les micro-organismes

I.I.1.4 Problématique générale

Généralement, dans des conditions favorables (température, humidité, etc.), les champignons, et encore plus les bactéries, prolifèrent et peuvent alors être responsables de la dégradation des matériaux qu'ils colonisent, notamment lorsque ceux-ci sont organiques, qu'il s'agisse de matériaux naturels ou de matériaux synthétiques comme les polymères. L'ensemble des secteurs industriels est fréquemment confronté à la bio-détérioration des matériaux sur lesquels s'installent les bactéries et les champignons. On parle alors de corrosion microbienne ou bio-corrosion [27-29] qui touche notamment les métaux, les polymères ou les ciments [30-31].

Dans le cas des bactéries, le développement d'une maladie infectieuse passe par l'association de trois éléments: un agent infectieux, un mode de transmission et un sujet

réceptif (figure I-2). Dans le milieu hospitalier, par exemple, la prévention de ces infections passe tout d'abord par le contrôle de l'environnement du patient : l'eau, l'air et les surfaces susceptibles d'être une source de micro-organismes. Mais, dans la chaîne de transmission des infections, le rôle des personnels est souvent négligé. Dans une journée de travail, les personnels se déplacent d'un malade à un autre et peuvent être colonisés par des micro-organismes présents non seulement sur leurs mains mais aussi sur les vêtements qu'ils portent. Ces vêtements, composés de supports textiles de compositions variées, présentent une importante surface spécifique favorable à l'adhésion physique ou autre des bactéries.

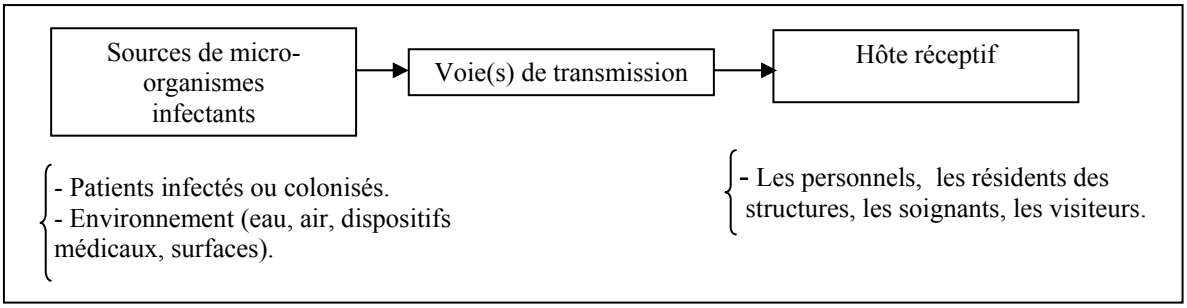


Figure I-2 : *Les éléments de développement d'une infection nosocomiale.*

Le mécanisme d'adhésion des bactéries sur les textiles sans barrière anti-bactérienne est un sujet complexe. Il a été reporté que ce mécanisme repose initialement sur les propriétés intrinsèques des matériaux textiles [32]. Par la nature chimique de ses fibres, par la structure de son étoffe, le textile est susceptible de recevoir des bactéries en les capturant à la surface des fibres et à l'intérieur de sa structure poreuse. En effet, à moins de 10 nanomètres d'une surface textile, les bactéries pathogènes sont attirées par la surface de la fibre (force de Van der Waals). Pour illustrer l'influence de la nature du textile, on mentionne qu'en terme de tension de surface le polypropylène (PP) attire moins ces pathogènes (30 mJ/m²) que le polyester (PET) ou le coton (60 mJ/m²) [32]. Un autre aspect important est illustré par le fait que, E. Coli et S. Aureus, qui sont des bactéries de petites tailles (en moyenne 1 μm), ont la possibilité de pénétrer à travers les pores du support textile et y seront capturées si elles ont une probabilité forte de rencontrer la surface de la fibre [32]. Donc, plus la taille des pores est faible et plus les fibres sont fines, meilleure sera la probabilité de rencontre entre les fibres et les micro-organismes. La connaissance des propriétés et la maîtrise de la mise en œuvre des

fibres textiles n'excluent évidemment pas la complexité des mécanismes mis en jeu entre le textile et les micro-organismes.

On rappelle que les matériaux textiles sont abondamment utilisés dans le milieu hospitalier (linges hospitaliers, orthèses et contentions diverses, textiles pour zone à risque, prothèses vasculaires, implants…). Le linge, même s'il n'est pas le seul responsable, est tout de même impliqué dans 17% des infections nosocomiales, d'où le besoin de limiter l'impact de ce vecteur transmetteur de micro-organismes. Cette problématique ne se limite pas aux milieux hospitaliers mais s'étend aussi aux industries agroalimentaires via les textiles utilisés pour vêtir les personnels (vêtements professionnels). Donc, on peut estimer qu'un support textile dans ces différents environnements riches en bactéries pathogènes se comporte à la fois comme un éventuel hôte et un bon vecteur de transmission de toute colonisation microbienne. Pour cela, la prévention anti-bactérienne doit passer par la conception d'une barrière anti-bactérienne et anti-fongique sur textile. Cette barrière permettra dans un premier temps de protéger les individus porteurs de vêtements et dans un second temps de lutter contre la propagation des micro-organismes (bactéries et champignons). On parle donc d'une fonction anti-bactérienne (et/ou anti-fongique) sur supports textiles.

I.I.1.5 Fonction anti-bactérienne (anti-fongique) sur textile

En vue de limiter l'adhésion des bactéries sur les supports textiles, il parait judicieux de leur conférer une fonction barrière contre les micro-organismes assurée par un agent (principe) actif. Les agents assurant cette fonction sont des substances actives qui freinent la croissance des bactéries et réduisent donc leurs effets secondaires. Ils peuvent être de deux types : anti-bactériens bactériostatiques qui freinent la croissance des bactéries ou anti-bactériens bactéricides qui les détruisent.

Différents agents actifs peuvent être ajoutés dans la chaîne de production textile impliquant une propriété antibactérienne et/ou antifongique au produit textile final (tableau I-1). En Europe, le développement de textiles anti-bactériens doit être en accord avec le contenu de la directive Européenne « Biocide 98/8/EC » [33]. Cette directive concerne la mise sur le marché européen des molécules biocides (fortement anti-bactériens) notifiées. Ces mêmes molécules peuvent aussi être présentes dans la liste Oeko-tex.

Principes actifs	La marque
Mélanges organiques	(Sanitized)
Dérivés de l'arsenic	(Bio-pruf)
Triclosan et dérivés	(Ciba)
Zéolithes Ag+ Cu, Ag + Zn	
Polyéthylène glycol	
Ammoniums quaternaires	(Aegis)
Phénols	(Préventol de chez Bayer)
Poudres d'ions Ag et Cu	(Dupont)
Sulfure de Cu sur des fibres apprêtées	(R-Stat, Unitika)
Ions Ag	(Sanitized)
Peroxyde de magnésium	
Chitosan	

Tableau I-1 : *Exemples de formulations anti-bactériennes et de certains produits commercialisés en découlant.*

Pour l'ensemble des applications visées par les textiles anti-bactériens, un traitement anti-bactérien consiste en un milieu aqueux ou à base de solvant dans lequel l'agent actif est dispersé ou en solution. Ce traitement peut ensuite être appliqué sur textile par :

- Traitement dans la masse des fibres : Le principe actif est incorporé pendant le procédé de filage (voie solvant, voie fondue [34-35], voie humide [36]). Les fibres ou les filaments bioactifs contiennent souvent du triclosan, des minéraux, des micro-cristallites de chitosan ou des zéolites.
- Traitement de surface des fibres et/ou des textiles : Il existe alors plusieurs manières d'appliquer des formulations anti-bactériennes sur un support textile par imprégnation ou enduction:
  - *Dépôt* : les molécules sont juste déposées sur les fibres par imprégnation du textile dans un bain contenant l'agent actif et sans qu'aucun liant ne soit ajouté. Une couche de molécules anti-bactériennes est ainsi déposée sur le textile [37-38]. Cette méthode est la

plus efficace mais elle ne résiste pas au lavage. Elle convient donc aux tissus à usage unique comme les textiles d'essuyage ou les blouses en milieu hospitalier.

- *Apprêtage* : le fil ou l'étoffe est plongé dans la même solution que précédemment mais contenant un liant (acrylique, polyuréthane, silicone ou gélatine) permettant au principe actif de résister au lavage [39-40]. La résistance au lavage dépend à son tour de la nature du liant et des conditions de lavage (température, nombre de cycles…).
- *Micro-encapsulation* : l'anti-bactérien est stocké dans des micro-capsules elles-mêmes fixées au textile par dépôt ou apprêtage à l'aide d'un liant [41].

Toutefois, dans le secteur du textile de protection, les solutions commerciales actuelles demeurent insuffisamment performantes ou n'existent pas. De plus, le marché actuel des textiles médicaux est essentiellement dominé par des produits américains, en particulier pour les produits à usage hospitalier (Société Baxter). En ce qui concerne les vêtements anti-bactériens, une augmentation de 15 % est prévue chaque année (selon le cabinet David Ridgy Associates, 2004). Or, en milieu hospitalier, il n'existe toujours pas de solutions efficaces pour prévenir la transmission des pathogènes via le vêtement dans les zones à haut risque infectieux (grands brûlés, unités de soins intensifs). Il existe donc une véritable nécessité de développer de nouvelles solutions anti-bactériennes sur textiles, et ceci en particulier à l'échelle nationale.

I.IV Contexte et objectifs du travail de thèse

I.I.5 Le projet Actiprotex

Ce travail de thèse entre dans le cadre général du projet Français Actiprotex labellisé par le pôle de compétitivité Techtera de la région Rhône-Alpes. L'objectif principal de ce projet est de développer des textiles de protection contre les micro-organismes (bactéries et champignons) pour différents domaines d'application. L'originalité du projet est de rassembler dans un même consortium des partenaires français de l'industrie textile ayant le même objectif de lutter contre ces micro-organismes, mais chacun avec des spécificités et des cahiers des charges différents en fonction des applications. Ainsi, les développements visés par le projet Actiprotex ont un double impact. D'une part, ils renforcent la diversité de la production française en textiles à haute valeur ajoutée. D'autre part, ces développements sont

au cœur des préoccupations des acteurs du monde de la santé. Les produits développés participeront principalement à la diminution des infections nosocomiales et autres maladies infectieuses afin de limiter les dépenses au cours des soins médicaux.

Dans ce contexte, et à travers ce travail de thèse, le rôle du LMGP en tant que partenaire du projet Actiprotex consiste à prospecter des « solutions complètes » visant à lutter contre différents types de micro-organismes tout en tenant compte des cahiers de charges correspondant aux textiles fournis par les différents industriels partenaires du projet. Outre, une/des fonction(s) de protection contre les micro-organismes, ces cahiers des charges incluent des aspects tels que biocompatibilité, confort, durabilité, tenue au lavage, maîtrise des énergies de surface et respect du toucher et de la couleur des textiles.

Les textiles étudiés dans ce travail de thèse sont plus particulièrement destinés à deux types d'applications : les vêtements professionnels (hospitalier, agroalimentaire, industriel) en partenariat avec la société TDV, et les dispositifs médicaux externes (ceinture de contention), en partenariat avec la société EMC. Ces deux types d'applications impliquent des textiles très différents au niveau de leur composition, structure, procédé de fabrication et propriétés visuelles et mécaniques. Dans ce travail, nous avons choisi de travailler sur deux supports modèles correspondant aux deux types d'applications. Ces supports, fabriqués par tissage ou tricotage au sein des entreprises partenaires, sont majoritairement composés de fibres de coton. Comme composantes secondaires, les textiles TDV sont composés de polyester, tandis que les textiles EMC sont à base de gomme et de polyamide. Les deux textiles étudiés sont présentés dans le Tableau I-2.

Désignation	Composition	Description	Marché	Masse surfacique (g/m^2)
TDV	65% Coton-35%Polyester	Tissu Sergé blanc	Vêtements professionnels	250
EMC-Tulle	75% Coton-16% Gomme-9% Polyamide	Tricot Rachel coloré	Ceinture de contention	500

Tableau I-2 : *Récapitulatif des supports textiles étudiés dans cette thèse.*

I.I.6 Caractéristiques des textiles étudiés

Dans ce paragraphe, on expose quelques généralités sur les fibres cellulosiques (coton) et les polymères semi-cristallins et thermo-plastiques qui composent les textiles étudiés. Les compositions des différentes composantes textiles ainsi que leurs propriétés chimiques, thermiques et mécaniques sont présentées.

I.I.1.6 Compositions et morphologies des fibres

1- Coton

Le coton est une fibre textile naturelle qui prend la forme de poils (dans le fruit) recouvrant les graines du cotonnier. Les cotonniers sont des plantes dicotylédones, appartenant à la famille des Malvacées, à la tribu des Hibicés et au genre Gossypium. Il existe seulement quatre espèces de coton de genre Gossypium et qui sont à l'origine des variétés cultivées actuellement pour la production du coton. La longueur des fibres dépend directement de la variété et varie entre 22 et 40 mm. Les fibres de coton ont une bonne reprise en eau (environ 8.5% de leur poids en eau).

La composition chimique du coton varie selon sa variété et ses conditions de croissance. La fibre de coton est généralement composée de α-cellulose (88 à 96.5%) dont la formule est $(C_6H_{10}O_5)_n$ (figure I-3a). La cellulose est un glucide constitué d'une chaîne linéaire de molécules de D-Glucose (entre 200 et 14 000 molécules). La partie non-cellulosique contient des protéines (1 à 1.9%), de la cire (0.4 à 1.2%), des pectines (0.4 à 1.2%) et des produits inorganiques (0.5 à 8%). Les macromolécules de cellulose associées forment des micro-fibrilles, qui elles-mêmes associées en couches, forment les parois de la fibre. Il s'établit donc des liaisons hydrogène entre les molécules de glucose des différentes chaînes. Dans le coton, les fibrilles, disposées en couches concentriques, sont inclinées par rapport à l'axe de la fibre de 20° à 30°.

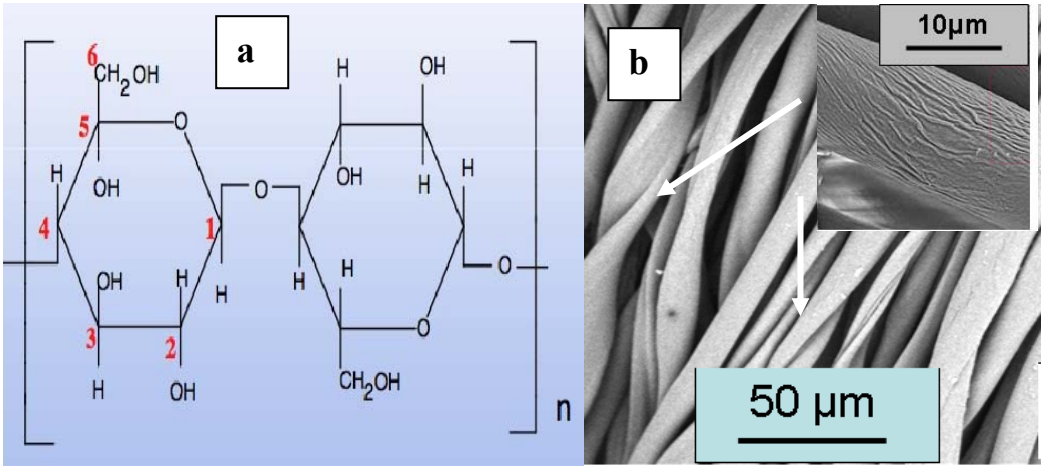


Figure I-3 : *Présentation schématique de la formule chimique de la cellulose (a) et image MEB des fibres de coton (b) et des fibrilles cellulosiques (insert).*

D'après la photo MEB-FEG de la figure I-3b, on peut constater que la fibre de coton n'est pas cylindrique, mais a tendance à vriller et prend la forme d'un ruban plat. Des fibrilles caractéristiques de cette fibre sont bien visibles (insert de la figure I-3b) et induisent une rugosité importante (à l'échelle (sub-)microscopique) à la surface de la fibre [42] .

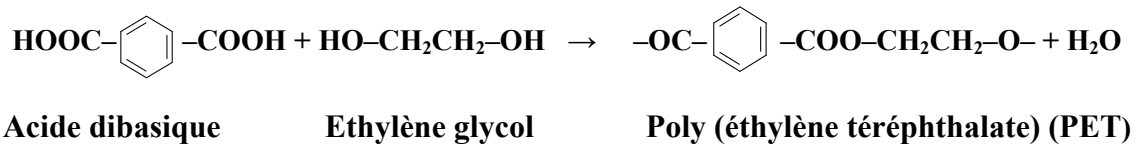
2- PA 6-6 et PET

Les fibres de polyamide (PA) (exemple : le Nylon 6-6 ou PA 6-6) et de polyester (exemple : PET), développées en Grande Bretagne dans les années 40, sont à base de polymères synthétiques semi-cristallins. Les polymères thermoplastiques forment le groupe le plus important parmi les polymères synthétiques [43]. Ils sont constitués de macromolécules de taille limitée, linéaires ou ramifiées. L'adjectif thermoplastique vient à l'origine du fait que ce type de polymère passe de l'état rigide à l'état malléable par une faible élévation de la température.

Les fibres polyamide et polyester, comme la plupart des fibres thermoplastiques, sont produites principalement par le procédé de filage à l'état fondu suivi d'un ou plusieurs étirages. L'opération de filage, c'est-à-dire la transformation d'une masse visqueuse de polymère en un filament continu, est un procédé complexe qui conditionne en grande partie les propriétés physiques et mécaniques du matériau.

- ***PET :***

En 1941, deux britanniques, J.R. Whinfield et J.T. Dickson, ont réussi à obtenir des fibres de polyester, à partir de travaux préalablement réalisés sur ce matériau par Carothers [44]. Les polyesters sont des polymères contenant des groupes ester caractéristiques, –O–CO, dans leur chaîne principale. Ils sont communément préparés par la réaction d'un acide dibasique avec un alcool dihydrique [45]. Dans le cas du poly (éthylène téréphthalate), PET, la polycondensation a lieu entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol (Équation I-1) :



Équation I-1 : *Réaction de polycondensation du PET.*

Le PET est une fibre lisse avec un diamètre constant (figure I-4). Dans notre cas, cette fibre n'est pas teinte ce qui lui donne un aspect brillant et transparent.

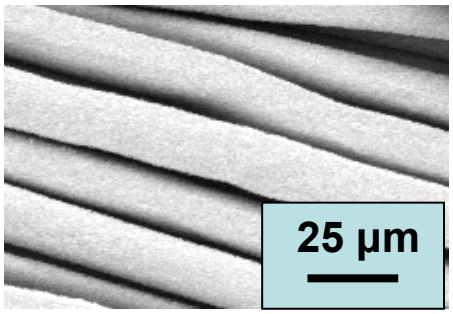


Figure I-4 : Fibres de polyester (TDV).

- ***PA 6-6 :***

Le Nylon ou la "fibre miracle", plus connu alors sous le nom de "6-6", un numéro dérivé de sa structure moléculaire, a été introduit par le chimiste américain Wallace Carothers en 1931 [44]. Le PA 6-6 est synthétisé par réaction entre l'hexaméthylène diamine et l'acide adipique qui permet d'obtenir l'adipamide diammonium hexaméthylène ou "sel de Nylon" [45]. Pour extraire le poly(hexaméthylène adipamide) ou Nylon 6-6, la solution aqueuse à

60% de sel de Nylon est polymérisée. La polycondensation complète est représentée par la réaction suivante (Équation I-2) :

$$HOOC–(CH_2)_4–COOH + H_2N–(CH_2)_6–NH_2 \rightarrow –HN–(CH_2)_6–NH–CO–(CH_2)_4–CO– + 2H_2O$$

Acide adipique **Hexaméthylène diamine** **Poly(hexaméthylène adipamide) (PA 6-6)**

Équation I-2: *Réaction de polycondensation du PA 6-6.*

De manière générale, la surface de la fibre PA 6-6 apparaît lisse et peut être qualifiée de régulière au niveau du diamètre et cylindrique au niveau de la géométrie comme le montre la micrographie de la figure I-5 [46].

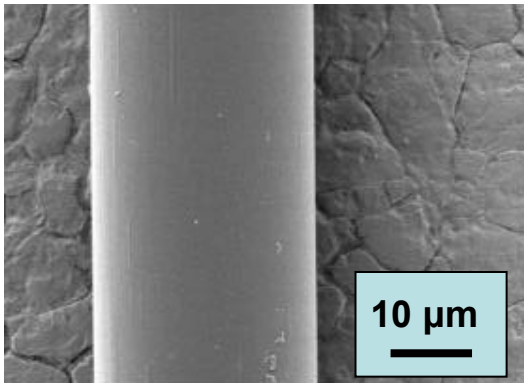


Figure I-5 : *Fibre de polyamide (EMC).*

I.I.1.7 Propriétés chimiques, thermiques et mécaniques des fibres

La fonctionnalisation des matériaux textiles étudiés au cours de cette étude passe par la connaissance de quelques données chimiques, thermiques et mécaniques déjà rapportées dans la littérature. La connaissance de ces propriétés est nécessaire pour définir les traitements appropriés à chaque matériau.

- ***Coton :***

Le coton se dégrade par dilution à haute température dans des solutions fortement acides. L'hydrolyse acide de la cellulose produit de l'hydro-cellulose. Le coton n'est pas affecté à froid par les acides faibles et montre une excellente résistance aux alcalins. Il se

décompose après exposition prolongée à 150˚C par oxydation et/ou hydrolyse. Le coton peut aussi se dégrader en cas d'exposition aux UV et en particulier en présence de températures élevées (250°C ou plus) et d'humidité. Les fibres de coton sont extrêmement sensibles à la dégradation biologique (bactéries, champignons, etc.).

Le coton présente une résistance mécanique moyenne. La fibre de coton a une ténacité de 20 à 45 cN /tex (où tex est l'unité de mesure du titrage (masse linéique) des fibres et des fils, équivalente à 10^{-6} kg/m) et un allongement à la rupture de 5 à 10%. La résistance mécanique du coton est influencée par le taux d'humidité fixé dans l'air ainsi que par les conditions expérimentales des tests. Ces conditions expérimentales incluent la charge appliquée, la longueur et le diamètre de la fibre.

- ***PET :***

La molécule de polyester contient des noyaux aromatiques la rendant par exemple moins flexible que la molécule de polyamide [47]. La conséquence de cette rigidité moléculaire accrue est une augmentation du module des fibres de polyester, comparées aux fibres de polyamide. Les fibres PET ont une excellente résistance à l'oxydation et à la réduction et une haute résistance à la plupart des solvants organiques et hydrocarbures communs. La gamme de produits chimiques qui dissolvent les fibres PET aux températures normales ou modérées est limitée. Les fibres PET ont une résistance à l'humidité considérablement élevée en raison de leur faible absorption d'eau (0.5 %).

Les fibres PET présentent d'excellentes propriétés mécaniques telles qu'une ténacité à la rupture et un module élastique élevé ainsi qu'une résilience élastique modérée. Les tissus en PET présentent une bonne esthétique, une bonne résistance à la pliure, de bonnes propriétés de lavage et d'usage, et sèchent rapidement.

- ***PA 6-6***

Les fibres PA 6-6 présentent une grande flexibilité mécanique car la molécule du polyamide 6-6 est elle-même flexible et peut s'orienter à chaque liaison [47]. Quand le PA6-6 est exposé à la lumière solaire, il subit une dégradation oxydante qui provoque une perte de

résistance. Un incrément de la température accroît la photo-dégradation, tandis que l'humidité n'a pas de grande influence.

En général, les fibres PA 6-6 ont une haute résistance à la traction, à l'abrasion, à la chaleur, et possèdent une bonne stabilité dimensionnelle. La résistance à la traction des fibres PA6-6 est généralement affectée par les conditions et le temps de chargement, le degré d'orientation moléculaire, la température et l'humidité relative [45].

I.V Conclusion

Ce chapitre démontre l'énorme intérêt de développer des textiles anti-bactériens. Cet intérêt est justifié par l'impact des micro-organismes sur la santé public (maladies nosocomiales et mycoses) et les conséquences socio-économiques en découlant. Le travail de thèse, mené dans le cadre d'un projet national ayant pour objectifs la protection des individus contre les bactéries et les champignons, s'inscrit dans ce contexte. Les supports textiles qui seront étudiés dans cette thèse sont composés de fibres de coton et polymères. Ils peuvent être fonctionnalisés par différentes méthodes en utilisant une large variété d'agents actifs contre les micro-organismes et compatibles avec des applications textiles, selon les directives Européenne. La fonctionnalisation anti-bactérienne des fibres textiles sera étudiée en liaison avec différents cahiers des charges correspondant aux domaines d'applications visés.

Références

1. Smith, A.W. Journal of the Society of Archivists, **20**, p. 25 (1999).
2. Bunsell, A.R. VCH Publishers, p. 343 (1996).
3. www.lavoixeco.com
4. www.clubtex.com
5. Paire, C. *Composite fireproof and waterproof textile and clothing and seat comprising such a textile* (1992).
6. Sodetz, R.O. *Waterproof textile.* (1995).
7. Sletkina, L.S., Pedina, L.V. and Kolokolkina, N.V. fibre chemistry, **27**, p. 328 (1996).
8. Gest, H., Gautier, E. and Bonifas, V. *Le Monde Dynamique des Microbes* (2006).
9. Costerton, J.W., Lewandowski, Z., De Beer, D., Caldwell, D., et al. J. Bacteriol., **176**, p. 2137 (1994).
10. Flemming, H.C., Wingender, J., Moritz, R., Borchard, W., et al., *Physico-chemical properties of biofilms*, in *Biofilms in the aquatic environment*, 1999.
11. Sutherland, I.W. Trends Microbiol., **9**, p. 222 (2001).
12. Zobell, C.E. J. Bacteriol., **46**, p. 39 (1943).
13. Costerton, J.W., Geesey, G.G. and Cheng, G.K. Sci. Am. , **238**, p. 86 (1978).
14. Coghlan, A. New Sci., **2045**, p. 32 (1996).
15. Donlan, R.M. and Costerton, J.W. Clin. Microbiol. Rev., **15**, p. 167 (2002).
16. Lock, M.A., *Attached microbial communities in rivers.*, in *Aquatic Microbiology*,, 1993, p. 113.
17. Flemming, H.C., *Introduction: biofilm as a particular form of microbial life*, in *Biofouling and biocorrosion in industrial water systems*, 1990.
18. Costerton, J.W., Lewandowski, Z., Caldwell, D.E., Korber, D.R., et al. Annu. Rev. Microbiol. , **49**, p. 711 (1995).
19. Parsek, M.R. and Greenberg, E.P. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **97**, p. 8789 (2000).
20. Campanac, C., Pineau, L., Payard, A., Baziard-Mouysset, G., et al. Antimicrob. Agents Chemother., **46**, p. 1469 (2002).
21. Lappin-Scott, H.M. and Costerton, J.W., *Microbial biofilms*, in *Cambridge University Press,*, 1995.
22. http://www.pasteur.fr
23. www.biosafetys.com
24. Costerton, J.W., Stewart, P.S. and Greenberg, E.P. Science **284**, p. 1318 (1999).
25. Chicurel, M. Nature, **408**, p. 284 (2000).
26. (CNRMA), C.n.d.R.d.l.M.e.A.
27. Hamilton, W.A., *Biofilms and microbially influenced corrosion*, in *Microbial biofilms* 1995, p. 171.
28. Beech, I.B. Int. Biodeter. Biodegr. , **53**, p. 177 (2003).
29. Beech, I.B. J. Sunner.Curr. Opin. Biotechnol. , **15**, p. 81 (2004).
30. Warscheid, T. and Braams, J. Int. Biodeter. Biodegr., **46**, p. 343 (2000).
31. Fernandes, P. Appl. Microbiol. Biotechnol. , **73**, p. 291 (2006).
32. Anne, P. and Hélène, A. *Comment le textile répond-il aux agressions des agents infectieux ?* (2008).

33. Conseil, D.C.d.P.E.e.d. *Concernant la mise sur le marché des produits biocides* (1998).
34. Kawata, T. and Gohsen, K. *First Permanently Antibacterial And Deodorant Fibers* (1998).
35. Li, S. *Esterified triclosan derivatives as improved textile antimicrobial agents* (2001).
36. Rahbaran, S. and Lenzing, A.G. chemical fibers international **48**, p. 491 (1999).
37. Sekar, N. Coulorage, **48**, p. 37 (2001).
38. Gerasimenko, I., Kupce, J. and Leontjevs, O.L.V. (2002).
39. Gabbay, J. *Methods and fabrics for combating nosocomial infections.* 6482424 (2002).
40. Shalaby, S.W. 2002120291 (2002).
41. Alvin, C., Teh, U., Osman, B., Kinamm, B., et al. *Microencapsulation of drugs by solvent exchange.* PCT/US2001/048420 (2002).
42. www.apjet.com
43. Oudet, C. *Polymères, Structure et Propriétés-Introduction* (1994).
44. Herrera Ramirez, J.M. *Les mecanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques* (2004).
45. Hu, X.C. and Yang, H.H. Comprehensive Composite Materials, **1**, p. 327 (2000).
46.
47. Bunsell, A.R., *Reinforcing fibers* in *Encyclopedia of Applied Physics*, 1996, p. 343.

Chapitre II

Revêtements TiO_2 et hybrides organiques/inorganiques par voie sol-gel : aspects théoriques et expérimentaux

Sommaire

II.I Introduction 31
II.II Procédés sol-gel 31
II.II.1 Généralités 31
II.II.2 Principe de réaction en phase liquide 32
II.II.3 Traitement thermique 35
II.III L'oxyde de titane 36
II.III.1 Présentation générale 36
II.III.2 Structures cristallines du TiO_2 37
II.III.3 Propriétés photo-induites du TiO_2 38
II.III.4 Protocoles d'élaboration par voie sol-gel 41
II.IV Hybrides organiques/inorganiques (HOI) 44
II.IV.1 Introduction 44
II.IV.2 Classification et réactivité des HOI 45
II.IV.3 Spécificités des HOI 47
II.V Méthodes de revêtement et imprégnation 48
II.V.1 Dépôt pas spin-coating 48
II.V.2 Imprégnation des textiles par pad-coating 49
II.VI Conclusion 51

II.I Introduction

Ce chapitre présente succinctement la méthode sol-gel dans ses grands principes, puis illustre la méthode à travers deux exemples amplement utilisés dans cette thèse : le TiO_2 et les hybrides sol-gel organiques/inorganiques. La première partie traite de la formulation des suspensions liquides par la méthode sol-gel. L'élaboration de couches minces à partir de ces solutions est présentée comme exemple d'application. Nous présentons ensuite les principales propriétés de l'oxyde de titane et les protocoles d'utilisation développés au LMGP pour son élaboration sous forme de couches minces par voie sol-gel. On introduit également d'une manière générale les hybrides sol-gel organiques/inorganiques en insistant sur les spécificités et les atouts de ces matériaux. On termine finalement par une description des méthodes de dépôt et imprégnation utilisés dans cette thèse.

II.II Procédés sol-gel

II.II.1 Généralités

La méthode sol-gel est un procédé de « chimie douce » en solution liquide permettant l'élaboration de nombreux composés inorganiques ou hybrides organiques/inorganiques dans une large variété de structures telles que des films minces, des fibres optiques, des verres monolithiques ou encore des nano-poudres calibrées, comme le présente la figure II-1. Le qualificatif de chimie douce est lié au fait que les réactions chimiques en solution liquide ont lieu à température ambiante. La réactivité des solutions à température ambiante permet, entre bien d'autres exemples, l'assemblage moléculaire d'objets hybrides organiques et minéraux, ou encore de revêtir des supports à faible tenue thermique tel que des supports textiles à base de fibres naturelles et/ou synthétiques.

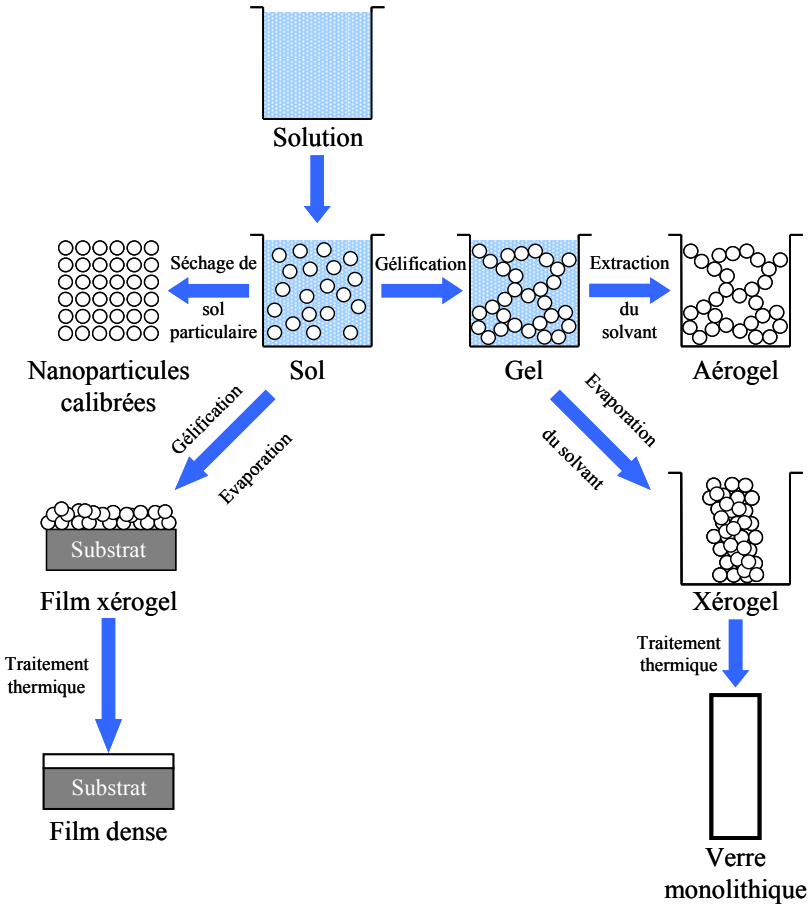


Figure II-1: *Potentiel de la méthode sol-gel.*

II.II.2 Principe de réaction en phase liquide

L'obtention d'un matériau solide par voie sol-gel découle de réactions chimiques en solution liquide. La solution est préparée à partir de précurseurs constitués des atomes métalliques du matériau souhaité, entourés par des ligands organiques ou minéraux. En fonction de la nature chimique des ces ligands, les précurseurs peuvent être classés en deux catégories différentes :

- Les précurseurs inorganiques utilisant des ligands minéraux sont généralement des sels inorganiques tels que des nitrates, des sulfates, des chlorures ou encore des acétates. Ils requièrent une étape supplémentaire d'élimination des anions inorganiques après réaction sol-gel. Cet inconvénient fait qu'ils sont peu utilisés au dépend des précurseurs utilisant des ligands organiques.

➢ Les précurseurs organo-métalliques utilisant des ligands organiques sont en général des alkoxydes métalliques dont la formule générique est $M(OR)_xR_y$', où M désigne un atome métallique de valence n (n = 4 pour M = Ti), R un radical alkyl (C_xH_{2x+1}), OR un groupe alkoxy et R', éventuellement, des groupes organiques additionnelles non réactifs par voie sol-gel. Ce sont ces précurseurs alkoxydes, les plus fréquemment utilisés en chimie sol-gel, qui ont été employés dans ce travail.

Dans ce qui suit, on décrit dans leurs grandes lignes les mécanismes impliqués dans les réactions sol-gel basées sur les précurseurs alkoxydes en s'appuyant principalement sur un ouvrage qui fait référence en la matière [1]. Une analyse plus détaillée des mécanismes réactionnels des sols inorganiques ou des sols hybrides fera partie des résultats expérimentaux décrits dans ce manuscrit. Tout d'abord, les alkoxydes métalliques sont mélangés dans une solution composée d'un solvant organique (usuellement un alcool), d'eau, et généralement d'un catalyseur. Leur transformation sol-gel (solution → sol→ gel) se réalise à travers un mécanisme de polymérisation inorganique en deux étapes : l'hydrolyse puis la (poly-) condensation des alkoxydes. Les alkoxydes métalliques, qui sont généralement des composés fortement hydrolysables, réagissent tout d'abord avec l'eau ajoutée dans la solution. Par conséquent, un groupe hydroxyle se lie à l'atome métallique via l'équation (II-1) :

$$M(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO - M(OR)_3 + ROH \quad \textbf{(II-1)}$$

Dans cet exemple, le métal (M) est supposé tétravalent, e.g. Si^{4+} ou Ti^{4+}, sans liaison avec aucun groupe organique additionnel (y=0 dans la formulation $M(OR)_x R'_y$). En principe, en fonction de la quantité d'eau insérée et de la présence de catalyseurs acides ou basiques, la réaction d'hydrolyse peut être complète, c'est-à-dire que tous les groupements OR sont substitués par des groupements OH (équation (II-2)) :

$$M(OR)_4 + 4H_2O \rightarrow M(OH)_4 + 4ROH \quad \textbf{(II-2)}$$

Cependant, l'hydrolyse est généralement stoppée avant que la réaction ne soit complète, donnant lieu à la présence d'ions métalliques liés à la fois à des groupements OH et OR, précisément des espèces $(HO)_n$-M-$(OR)_{4-n}$. Par ailleurs, deux molécules hydrolysées

totalement ou partiellement peuvent réagir via un mécanisme de condensation, formant ainsi des liaisons métal-oxygène-métal (M-O-M). Lors de cette réaction, le retrait des espèces protonées intervient sous forme de molécules d'eau (oxolation) ou d'alcool (alcoxolation) d'après l'équation (II-3) ou (II-4), respectivement.

$$(OR)_3M-OH+OH-M(OR)_3 \rightarrow (OR)_3M-O-M(OR)_3+H_2O \quad \textbf{(II-3)}$$

$$(OR)_3M-OH+OR-M(OR)_3 \rightarrow (OR)_3M-O-M(OR)_3+ROH \quad \textbf{(II-4)}$$

Les réactions d'hydrolyse (II-1) et (II-2) et condensation (II-3) et (II-4) reposent sur des mécanismes d'attaques nucléophiles (addition et substitution) en solution liquide et conduisent finalement à la formation de sols polymériques ou particulaires. Ces mécanismes peuvent donc être sélectivement activés par l'utilisation de catalyseurs acido-basiques. Classiquement, les catalyseurs acides (tels que HCl ou HNO_3) augmentent le taux d'hydrolyse, alors que les catalyseurs basiques (tels que NH_3OH ou NaOH) favorisent la condensation [2-3].

Par la suite, les espèces inorganiques polymériques croissent dans la solution liquide à travers de multiples réactions d'hydrolyse/(poly-)condensation, créant à partir des oligomères initialement formés des clusters sous forme de chaînes polymères plus ou moins longues et ramifiées, et menant à la formation d'un gel polymérique inorganique. Le gel polymérique consiste donc en un réseau oxyde amorphe constitué de chaînes $(M\text{-}O\text{-}M)_n$, avec des groupements alkoxy hydrolysés ou non en bout de chaîne, et incluant du liquide emprisonné dans le réseau polymérique. La formation du gel peut en particulier être activée par une concentration croissante des espèces réactives, induite par l'évaporation partielle du solvant à température ambiante, et qui favorise une condensation complémentaire. Par la suite, le gel séché totalement, à température ambiante ou lors d'un traitement à température modérée, conduit à un xérogel. Son volume est alors réduit par un facteur 5 à 10 par rapport au gel initial en raison des forces capillaires dues au retrait de la phase liquide, réduisant ainsi sa porosité volumique. Le xérogel final est un composé oxyde encore poreux et amorphe incluant des reliquats OR et OH. Notons que dans le cas des films minces, la transformation (sol→gel → xérogel) dure uniquement quelques secondes.

II.II.3 Traitement thermique

Bien que le procédé sol-gel permette d'obtenir des matériaux solides à température ambiante, il est souvent nécessaire de recourir à un traitement thermique du gel sec obtenu afin de provoquer de nouvelles transformations structurales du réseau oxyde. Par exemple, pour améliorer les propriétés mécaniques des films minces, le xérogel est généralement traité thermiquement à plus au moins haute température juste après dépôt ce qui permet d'éliminer les résidus organiques et d'améliorer l'adhérence du film sur son substrat. Un traitement à température suffisamment haute induit la pyrolyse des derniers groupes alkoxy présents dans le film xérogel et la condensation des derniers groupes hydroxyles, menant à un film oxyde pur et dense. L'oxydation et la densification tendent à améliorer la résistance à l'abrasion des films minces sol-gel. Ces films présentent aussi en général de très bonnes qualités optiques. Cependant, pour optimiser cette qualité optique, il est recommandé d'utiliser des protocoles très précis pour l'élaboration des sols. En effet, certains alkoxydes, comme les alkoxydes de titane, sont très réactifs vis-à-vis des réactions d'hydrolyse–polycondensation et peuvent ainsi favoriser la croissance de précipités dans la solution incompatibles avec le dépôt de films de bonne qualité. Par conséquent, il est nécessaire de contrôler précisément la réactivité des sols polymériques. Ce contrôle peut être réalisé par la complexation des alkoxydes avec des ligands spécifiques (e.g. l'acide acétique ou l'acetylacétone) qui diminuent la fonctionnalité de l'alkoxyde et réduisent leur réactivité. De telles approches requièrent des traitements thermiques post-dépôts à plus ou moins haute température pour éliminer complètement les ligands organiques des films. La réactivité des alkoxydes en solution liquide peut être aussi contrôlée via des effets de peptisation induits par des agents acides ou basiques qui retardent la réaction de polycondensation (voir paragraphe II.III.4). Dans ce cas, aucun traitement à haute température n'est requis pour éliminer les agents acides ou basiques.

Des oxydes cristallins peuvent également être obtenus après un traitement à suffisamment haute température. La cristallisation est, par exemple, nécessaire pour tirer profit des propriétés semi-conductrices des films oxydes métalliques tel que ceux de TiO_2 anatase. Elle requiert une pyrolyse totale des résidus alkoxy (ou des ligands organiques ajoutés). Or, ces espèces sont en principe très stables d'un point de vue thermique, et jouent le rôle d'impuretés structurales qui inhibent la cristallisation. Ainsi, des films sol-gel TiO_2

cristallisés, formés à partir de sols polymériques, ne sont usuellement obtenus qu'après un traitement thermique post-dépôt à relativement haute température (350 °C ou plus) [4-7].

Dans la suite de ce chapitre, nous montrerons comment des particules cristallines de TiO_2 peuvent être préformées en solution liquide par voie sol-gel. Ces particules permettent de former des revêtements cristallisés par dépôt à température ambiante sur des substrats à faible tenue thermique ne tolérant pas des traitements à haute température (exemple des textiles).

II.III L'oxyde de titane

II.III.1 Présentation générale

Le dioxyde de titane (TiO_2) suscite un grand intérêt industriel de par sa stabilité chimique, sa non toxicité, son bas coût et de nombreuses autres propriétés additionnelles. Ses différentes propriétés font de ce composé l'un des matériaux les plus courants dans la vie de tous les jours [8]. Il peut par exemple être synthétisé sous la forme de produits très poreux avec une surface spécifique accrue et sa grande affinité avec de nombreuses molécules permet de fonctionnaliser facilement sa surface. De part son haut indice de réfraction, il est également utilisé pour des revêtements antireflet dans des cellules solaires en silicium ainsi que dans de nombreux films minces développés pour des dispositifs optiques [9]. Le TiO_2 est aussi utilisé avec succès pour des applications à la détection de gaz en raison de la forte dépendance de sa conductivité électrique en fonction de la composition du gaz ambiant [10]. Sa non toxicité, sa biocompatibilité avec le corps humain et sa bioactivité expliquent le fait qu'il est aussi utilisé comme biomatériau pour remplacer et/ou renforcer mécaniquement les implants osseux [11].

Pour finir, le TiO_2 sous sa forme cristalline anatase est en particulier considéré comme l'oxyde semi-conducteur présentant la plus forte activité photocatalytique et le meilleur rendement quantique (taux de réaction en mole par seconde) [12]. Par conséquent, le dioxyde de titane est étudié dans de nombreuses applications basées sur ses propriétés photo-induites, lesquelles seront présentées plus en détail dans ce qui suit.

II.III.2 Structures cristallines du TiO_2

Le TiO_2 existe à l'état naturel sous trois types de structures cristallines (polymorphes) : le rutile et l'anatase, de structure tétragonale, et la brookite de structure orthorhombique (figure II-2). Le dioxyde de titane est commercialement disponible selon deux structures cristallines : le rutile et l'anatase. Ces deux composés contiennent respectivement six et douze atomes par maille. Dans le rutile, les motifs octaédriques de base sont connectés à dix voisins alternativement par les sommets ou les arrêtes. Pour l'anatase, la coordination des octaèdres est moins compacte, et chacun n'est connecté qu'à huit voisins. Le rutile est donc le plus dense des polymorphes commerciaux du TiO_2 avec une densité de 4,25 g/cm^3 alors que celle de l'anatase est de 3,894 g/cm3. Les différences de structures cristallographiques induisent également des différences de structure électronique, avec en particulier des valeurs de bandes interdites (ou gap) de 3,20 eV pour l'anatase et 3,02 eV pour le rutile. Par conséquent, les seuils d'absorption correspondent respectivement à des longueurs d'onde de 380 et 410 nm. En général, l'anatase est la phase la plus photo-active grâce à une plus grande mobilité des électrons, à une plus petite constante diélectrique et une plus faible densité. L'anatase est cinétiquement stable, c'est-à-dire que sa transformation en rutile à basse température est tellement lente qu'elle peut être négligée.

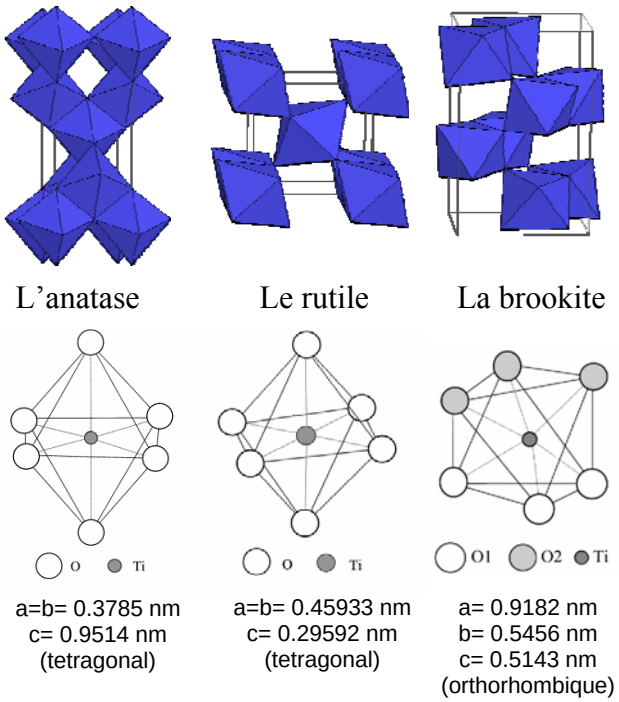


Figure II-2 : *Mailles cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite du TiO_2.*

II.III.3 Propriétés photo-induites du TiO_2

Le dioxyde de titane a été intensivement étudié en tant que semi-conducteur de type-n depuis que Fujishima et Honda ont établi en 1972 qu'une électrode de TiO_2 sous exposition UV pouvait décomposer l'eau en hydrogène et oxygène [13]. Lorsqu'un semi-conducteur reçoit un photon d'énergie hν supérieure ou égale à la largeur de sa bande interdite (TiO_2 anatase : hν>3,2 Ev, λ< 380 nm), le photon va être absorbé. Les électrons (e^-) de la bande de valence sont ainsi excités et promus dans la bande de conduction, ce qui s'accompagne de la formation de trous (h^+) dans la bande de valence. Il en résulte la création de porteurs de charge sous forme de photoélectrons et de trous électroniques selon l'équation (II-5) :

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+ \quad \textbf{(II-5)}$$

Les propriétés photo-induites du TiO_2, préférentiellement sous sa forme polymorphique anatase, ont ainsi été étudiées pour de multiples applications [14-16]. Les photoélectrons peuvent être utilisés directement pour créer de l'électricité dans des cellules photovoltaïques

solaires, ou encore déclencher une réaction chimique photocatalytique via des mécanismes d'oxydoréduction multiétapes [8]. Dans les dernières décennies, les poudres de TiO_2 photocatalytiques en suspension liquide ont fait l'objet d'un intérêt toujours croissant. Ainsi, depuis les travaux de Frank et Bard en 1977, les premiers à avoir étudié la réduction photocatalytique du CN^- en milieu aqueux [17], les études se sont multipliées ouvrant de nouvelles voies de prospection des propriétés photocatalytiques du TiO_2. Le TiO_2 exposé à la lumière UV peut également être utilisé en tant que microbiocide, efficace pour la photoélimination de bactéries, e.g. *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* et *Escherichia coli* [18] , et de tumeurs (*Hela cells*) [19].

L'activité photocatalytique du TiO_2 est dorénavant un processus bien connu généralement employé pour dégrader ou transformer chimiquement des composés organiques (voire inorganiques) en substances moins nocives pour l'environnement ou la santé. Un exemple particulier d'application repose sur la décomposition photocatalytique de polluants organiques de surface, mécanisme qui a donné lieu au fameux concept de « surface autonettoyante » [14].

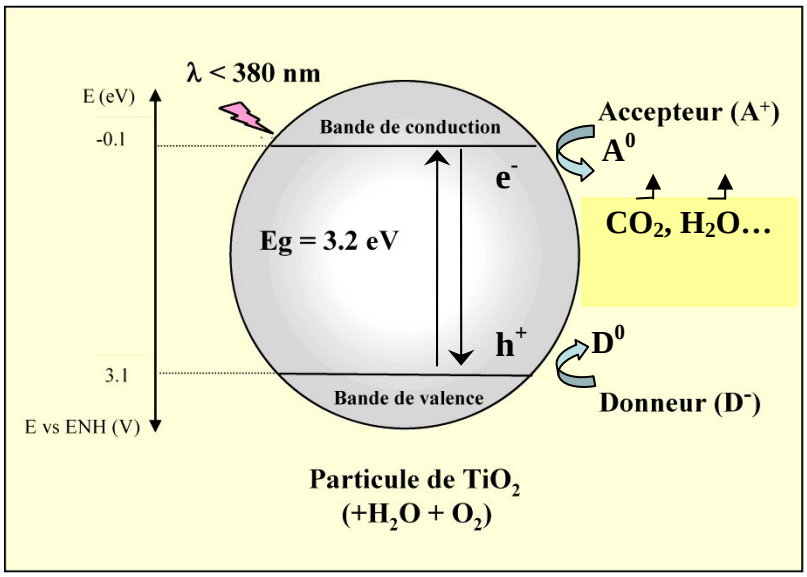


Figure II-3: *Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO_2 anatase.*

Une réaction photocatalytique simplifiée est schématisée dans la figure II-3. Comme mentionné précédemment, la photogénération des porteurs de charge (e-/h+) et les réactions photocatalytiques en découlant, procèdent sous irradiation UV dans le cas de l'anatase. Dans

des matériaux électriquement conducteurs, ces porteurs de charge sont immédiatement recombinés. Dans des semi-conducteurs, les paires électron-trou photoexcitées diffusent partiellement vers la surface du matériau photocatalytique et réagissent chimiquement avec des molécules donneuses (D) ou accepteuses (A) d'électrons. Les photoélectrons peuvent réduire les molécules accepteuses (équation II-6), tandis que les trous peuvent oxyder les molécules donneuses (équation (II-7)) [15].

$$A + e^- \rightarrow A^{-\bullet} \qquad \textbf{(II-6)}$$

$$D + h^+ \rightarrow D^{+\bullet} \qquad \textbf{(II-7)}$$

Une propriété caractéristique des oxydes métalliques semi-conducteurs est le fort pouvoir oxydant de leurs trous (h+). Ceux-ci peuvent réagir pour produire des radicaux hydroxyles très réactifs ($OH^\bullet$) via une simple oxydation de l'eau adsorbée ou de groupes hydroxyles superficiels (équations (II-8 et 9)) [20] :

$$h^+ + H_2O \rightarrow OH^\bullet + H^+ \quad \textbf{(II-8)}$$

$$h^+ + OH^- \rightarrow OH^\bullet \quad \textbf{(II-9)}$$

Les radicaux $OH^\bullet$ sont des oxydants très puissants qui peuvent à leur tour être utilisés pour décomposer la matière organique adsorbée à la surface du TiO_2. Par ailleurs, les photoélectrons piégés par l'oxygène moléculaire présent à la surface du TiO_2 peuvent également former des ions super-oxydés ($O^{2-\bullet}$) (équation **(**II-10)).

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{-\bullet} \quad \textbf{(II-10)}$$

Ces ions sont eux aussi des radicaux très réactifs capables d'oxyder la matière organique. De nombreux autres radicaux oxydants peuvent encore être formés via des réactions en chaîne, non décrites ici, qui renforcent encore l'efficacité photocatalytique. Cependant, l'efficacité photocatalytique peut être diminuée en raison de la recombinaison des paires électrons-trou, conduisant à une perte de l'énergie photoélectrique sous forme de

chaleur. En fonction des caractéristiques physico-structurales du photocatalyseur, ces recombinaisons auront lieu dans le volume ou à la surface des particules de TiO_2, comme l'illustre la figure II-4.

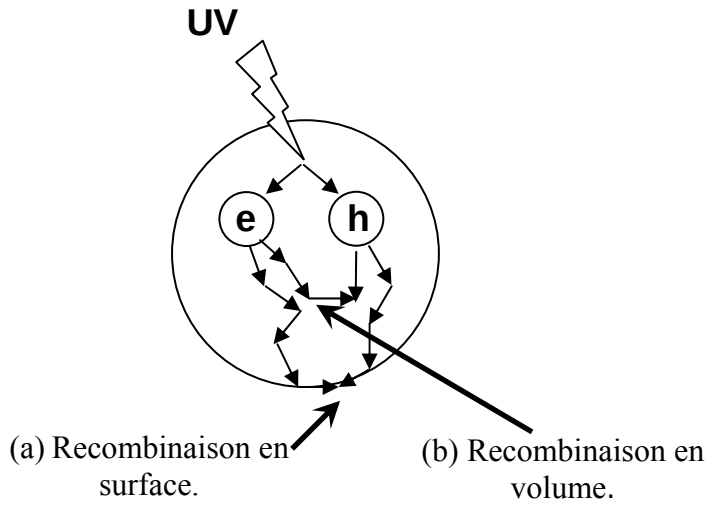


Figure II-4: *Voies de recombinaison des paires électron-trou.*

Un autre aspect de la photocatalyse, reposant sur la photogéneration d'électrons, est la possibilité d'induire des mécanismes de réduction photo-induite. Ces mécanismes ont, par exemple, été proposés pour former des nanoparticules (NPs) de métal noble par photoreduction de sels ou complexes de cations métalliques [14, 21-27]. C'est ce mécanisme de photoredcution que nous mettrons à profit dans cette thèse pour former et étudier l'activité antibactérienne de NPs d'argent métalliques.

II.III.4 Protocoles d'élaboration par voie sol-gel

Comme mentionné précédemment, une bonne photo-activité du TiO_2 implique sa cristallisation dans la phase anatase [15-16] mais le TiO_2 élaboré par voie sol-gel polymérique ne cristallise pas lors de recuits à des températures inférieures à 350°C. Dans cette thèse, afin de mettre en œuvre des processus de réduction photocatalytique menant à des NPs d'argent métallique, nous avons mis à profit deux protocoles d'élaboration sol-gel mis au point antérieurement au LMGP [28-33]. La procédure vise, à terme, à préparer par voie sol-gel une suspension cristalline (CS) de nanocolloïdes de TiO_2 anatase en solution liquide qui permettra ensuite de former des NPs d'argent métallique en solution liquide par réduction photocatalytique. Pour cela, la suspension cristalline de TiO_2 est préparée à partir d'une

solution mère (MS) polymérique réagissant par hydrolyse/polycondensation. Les protocoles MS et CS sont présentés ci-après.

La préparation de la solution MS consiste à mélanger du tetraisopropyl orthotitanate (TIPT) avec de l'eau millipore et de l'acide chlorhydrique dans de l'éthanol absolu comme solvant [34]. La concentration en TIPT dans la solution est de 0,4M, et la composition molaire en TIPT/H_2O/HCl est 1/0,82/0,13. Ensuite, la solution est vieillie pendant 2 jours à température ambiante avant utilisation. Il en découle une solution très stable, qui peut être utilisée pendant de nombreux mois de façon reproductible. Cette solution est en particulier compatible avec le dépôt de films xérogel, puis de films TiO_2 cristallisés moyennant un traitement post-dépôt à 400°C ou plus, d'excellente qualité optique. Dans le cas présent, la MS sert de base à la préparation d'une CS.

Une suspension cristalline de TiO_2 dans l'éthanol absolu est ensuite réalisée à partir de la MS en suivant une procédure en plusieurs étapes [28, 30]. La MS est tout d'abord diluée dans de l'eau millipore en excès (ratio molaire H_2O / TIPT de 90), puis autoclavée pendant 6 heures à 130°C. L'autoclavage conduit à des nanoparticules de TiO_2, cristallisées dans la phase anatase, en suspension dans l'eau. Cette cristallisation découle de réactions sol-gel en conditions fortement aqueuses et acides. Ces conditions permettent tout d'abord d'activer la réaction d'hydrolyse (forte concentration en eau, catalyse acide de la réaction d'hydrolyse). Inversement, elles ralentissent les réactions de polycondensation via un mécanisme de peptisation, i.e. de répulsion électrostatique entre espèces hydrolysées fortement protonées découlant des conditions acides. Cette séparation entre les deux mécanismes réactionnels permet de mener l'hydrolyse à complétion avant que la polycondensation ne prenne place de façon notable. Il en résulte des clusters d'oxyde pur qui servent de sites de nucléation aux cristallites de TiO_2 anatase en solution liquide. L'essentiel des mécanismes impliqués (hydrolyse, peptisation) est par ailleurs activé thermiquement lors de l'autoclavage à 130°C.

Une procédure d'échange est ensuite effectuée dans le but d'ôter l'eau de la solution et obtenir une suspension cristalline dans de l'éthanol absolu. La concentration finale de TiO_2 dans l'éthanol est de 0,24M. Ces CS sont de nouveau stables dans le temps (plusieurs semaines) ce qui indique qu'aucune agrégation des particules polycristallines ne prend place au cours d'un vieillissement à température ambiante [28]. Elles sont également compatibles

avec le dépôt de couches minces d'excellente qualité optique et cristallisées (donc photocatalytiques) sans nécessiter un traitement à haute température (seul un séchage à 110°C est nécessaire pour évaporer l'éthanol résiduel après dépôt). Dans cette thèse, nous montrerons comment les cristallites TiO_2 issus de ces CS peuvent jouer un rôle essentiel, à la fois comme "outil" de fonctionnalisation en utilisant leurs propriétés photocatalytiques, mais également comme "brique" de fonctionnalisation en utilisant la réactivité chimique de surface de ces cristallites.

Comme mentionné précédemment, le protocole d'élaboration de la CS a été mis au point lors d'études menées antérieurement au sein du LMGP visant à l'élaboration de couches minces de TiO_2 photocatalytiques selon un protocole à basse température compatible avec une fonctionnalisation de supports à faible tenue thermique. Ces couches ont à l'époque été systématiquement caractérisées pour s'assurer de la reproductibilité de la CS. Ces caractérisations ont montré que la suspension est composée de nanocristallites d'anatase (cliché de diffraction électronique de la figure II-5b) d'environ 5-6 nm de diamètre (figure II-5a) agrégées sous forme de particules polycristallines d'environ 50-100 nm de diamètre. La petite taille des particules primaires et secondaires est à l'origine de la qualité optique des couches issues de la CS.

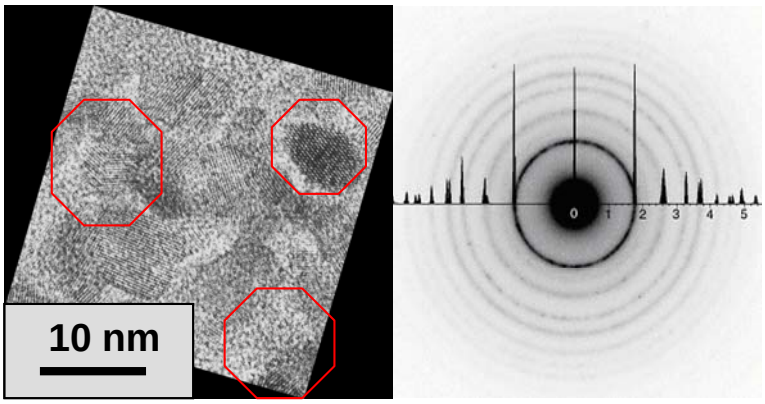


Figure II-5: *Image de microscopie électronique en transmission à haute résolution (a) et cliché de diffraction électronique associé (b) des cristallites TiO_2 anatase formées dans la CS. Sur l'image TEM, les cercles indiquent les particules TiO_2 monocristallines. Sur le cliché de diffraction électronique est également reporté le spectre de diffraction de référence pour une phase anatase pure.*

Des études par microscopie à force atomique ont également confirmé une taille nanométrique homogène et la distribution uniforme des cristallites TiO_2 déposées en couche mince (figure II-6).

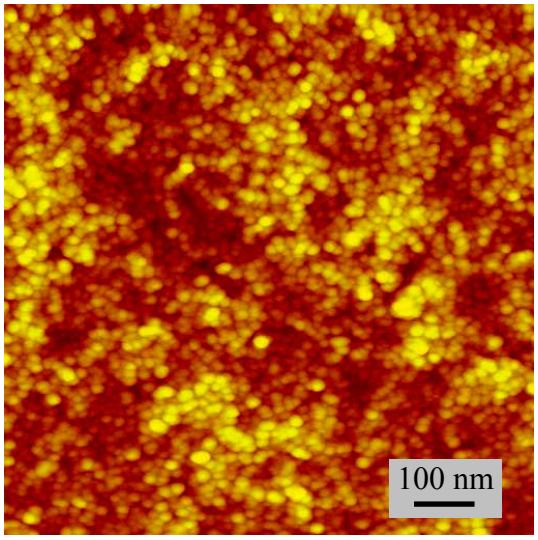


Figure II-6: *Image AFM d'un dépôt CS en couche mince.*

II.IV Hybrides organiques/inorganiques (HOI)

II.IV.1 Introduction

L'idée de mélanger à l'échelle moléculaire deux matériaux, organique et inorganique, pour en former un nouveau, dit matériau hybride, en combinant ainsi les avantages de chacune des composantes, est un concept attrayant faisant une des spécificités du sol-gel. Ce concept nécessite toutefois un contrôle particulièrement précis des conditions expérimentales puisque ces HOI combinent à la fois des aspects de réactivité sol-gel et de chimie organique. Les hybrides sol-gel sont nés de l'idée d'inventer des matériaux nouveaux à mi-chemin entre les verres et les polymères. Ces HOI présentent en effet la particularité de réunir, au sein d'un même composé, les propriétés initiales des constituants organiques (solubilité chimique, flexibilité mécanique) et inorganiques (propriétés électroniques, optiques, magnétiques), voire de présenter des propriétés nouvelles ou supérieures à la simple somme des propriétés initiales. Ainsi, la chimie douce mise en jeu dans les procédés sol-gel est compatible avec les réactions de chimie organique ou de chimie des polymères organiques. Sur la base de mêmes réactions *(hydrolyse et condensation selon les réactions ((II-1) à (II-4))* et de mêmes

précurseurs alkoxydes mais partiellement substitués avec des groupements organiques non réactif par voie sol-gel ($y \neq 0$ dans la formulation $M(OR)_xR'_y$), le procédé sol-gel est dorénavant couramment utilisé comme méthode d'élaboration à basse température pour fabriquer ce type de matériaux hybrides organiques/inorganiques. Le résultat est l'obtention d'un véritable composite organominéral à l'échelle nanométrique.

Le potentiel des ces HOI s'est traduit par de multiples travaux de recherches qui peuvent être classifiés selon les domaines de recherche les plus récents : la synthèse et les propriétés des HOI [35-36], leurs applications [37-38], leur texturation (ou auto-organisation spécifique) [39-40], ou encore leur intérêt vis-à-vis de bio-concepts [36, 41-42].

II.IV.2 Classification et réactivité des HOI

Le challenge principal dans l'élaboration de matériaux hybrides est d'éviter la ségrégation entre les parties organiques et inorganiques afin d'aboutir à un réel nanocomposite [43-44]. De façon générale, l'homogénéité des HOI à l'échelle nanométrique résulte soit de monomères organiques miscibles dans la matrice inorganique, soit d'une séparation de phase où au moins l'une des deux composantes est introduite sous la forme de particules colloïdales avec une taille maximale de quelques dizaines de nanomètres. Les interactions entre les deux composantes vont jouer un rôle primordial. De ce point de vue, un classement des HOI a été proposé en fonction des niveaux d'interaction entre la phase organique (O) et la phase inorganique (I) (tableau II-1) [45].

Classe	Interactions entre O et I	Structure
Classe I	- Faibles (interactions physiques)	- Incorporation O dans I ou I dans O
Classe II	- Fortes (liaisons covalentes) - Fortes et faibles (liaisons covalentes et interactions physiques)	- Greffage O-I - Greffage O-I et incorporation I dans O ou O dans I

Tableau II-1: *Classification des matériaux hybrides organiques/inorganiques d'après [45].*

- La classe I des HOI correspond aux systèmes hybrides dans lesquels la composante organique est piégée dans une matrice inorganique. La synthèse de ce type de matériaux est

réalisée à l'état liquide par mélange des diverses entités. Les interactions entre les deux composantes O et I sont alors faibles, essentiellement de type Van der Waals, liaisons hydrogènes ou électrostatiques [38] .

- La classe II correspond aux matériaux hybrides pour lesquels les composantes organiques et inorganiques sont liées chimiquement via une liaison covalente ou iono-covalente (hybrides mono-moléculaires). Cette approche permet de réduire la séparation de phase entre les deux composantes. C'est celle qui présente le plus fort potentiel d'un point de vue prospectif et applicatif.

Il faut également mentionner que les précurseurs sol-gel de HOI, d'une façon générale, présentent une faible réactivité aux mécanismes d'hydrolyse/(poly)-condensation. Cette faible réactivité, qui inhibe la formation du réseau inorganique, est due en particulier à un encombrement stérique plus au moins important des groupes organiques (R'), lequel encombrement diminue les interactions chimiques entre les groupements alkoxydes (OR) réactifs par voie sol-gel [46-47]. Dans le cas de couches minces, cette faible réactivité conduit au démouillage du film sur le substrat, car le réseau inorganique est insuffisamment consolidé pour contrecarrer les forces superficielles qui se développent lors de la transformation liquide-solide (sol→gel). Pour augmenter la réactivité sol-gel des précurseurs de HOI, plusieurs alternatives sont proposées dans la littérature. Ces alternatives, qui peuvent être utilisées seules ou en association selon le manque de réactivité du précurseur HOI, consistent par exemple en :

- Une catalyse renforcée (souvent catalyse acide).
- Une activation chimique par ajout d'un alkoxyde pur dans la solution (souvent un alkoxyde de titane ou de zirconium, très réactifs par voie sol-gel).
- Une activation thermique (étuvage) des mécanismes réactionnels.

Il en résulte généralement des formulations et/ou protocoles sol-gel relativement complexes. Dans cette thèse, nous montrerons comment, en utilisant le TiO_2 comme brique de fonctionnalisation, i.e. sa réactivité chimique de surface, il est possible de proposer des approches simplifiées de fonctionnalisation à base de HOI, particulièrement adaptées au cas des textiles.

II.IV.3 Spécificités des HOI

Alors que la partie inorganique, généralement un réseau de silice dérivé de réactions sol-gel inorganiques via des groupements alkoxydes de silicium, conduit globalement au squelette du matériau assurant ainsi sa cohérence, la partie organique peut jouer différents rôles. Selon sa nature, le groupement organique servira de modificateur ou de formateur. Dans le second cas, le groupement organique est (photo-) ou (thermo-) polymérisable (vinyl, époxy ou méthacrylate) et une double réticulation a lieu (organique et minérale) conduisant à de véritables copolymères organo-minéraux. Dans les deux cas, la partie organique confère au réseau de silice des propriétés particulières (mécanique, hydrophobe, optique, électrique, chimique, etc.). A titre d'illustration et de façon générale, une spécificité particulière de la composante organique des HOI repose sur la flexibilité mécanique que cette composante confère à ce type de matériau déposé sous forme de couche mince. Cette flexibilité mécanique permet de mieux résister aux contraintes capillaires se développant durant le séchage du gel en couche mince. Ces contraintes conduisent régulièrement à la craquelure des couches dans le cas d'un système tout inorganique, lorsque l'épaisseur des dépôts xérogel dépasse quelques centaines de nm, alors que des épaisseurs de plusieurs dizaines de µm ou plus sont accessibles avec des revêtements HOI. Parmi de nombreuses autres fonctionnalités induites par la composante organique, certaines seront illustrées dans cette thèse.

Les différentes caractéristiques de ces matériaux HOI (fonctionnalité, morphologie, porosité et structure) sont intimement reliées à deux paramètres clés : la nature du précurseur et les conditions expérimentales d'élaboration du matériau. Les propriétés optiques, électriques, mécaniques, chimiques ou autres des matériaux hybrides sol-gel sont développées pour une utilisation précise et peuvent être contrôlées pendant la préparation. En effet, suivant la nature des alkoxydes hybrides utilisés, il est possible de maîtriser les interactions entre le réseau polymérique inorganique de la matrice sol-gel et le système organique en fonction du domaine d'application du matériau et de former ainsi des matériaux hybrides aux propriétés spécifiques. Ainsi, à l'heure actuelle, les matériaux HOI jouent un rôle essentiel dans le développement de différents systèmes fonctionnels. Sous forme de gels, monolithes, films minces, fibres, particules ou poudre, les matériaux hybrides trouvent des applications dans des domaines variés tels que la microélectronique, les systèmes optiques, la micro-optique, les hybrides bioactifs, les revêtements résistant à l'abrasion, les fonctions barrières, etc [45].

Dans ce travail, les systèmes HOI seront utilisés pour la formulation de différentes solutions sol-gel dédiées à des propriétés hydrophobes, anti-bactériennes et à l'accrochage des particules antibactériennes sur textile.

II.V Méthodes de revêtement et imprégnation

II.V.1 Dépôt pas spin-coating

Dans ce travail, des dépôts par spin-coating seront routinièrement adoptés dans le but de caractériser les sols élaborés selon des protocoles variés destinés à différentes fonctionnalisations. Ces caractérisations ont pour but de comprendre au mieux les mécanismes réactionnels dans chaque solution élaborée avant de les extrapoler aux supports textiles étudiés en vue des applications visées. Dans ce travail, les dépôts par spin-coating sont systématiquement réalisés sur des substrats modèles de silicium de 3×3 cm^2.

Pour illustrer quelques aspects de cette méthode, on mentionnera un article de Bornside qui décrit la procédure de spin-coating d'après les quatre étapes suivantes [48]:

- Dans la première étape (dépôt), une quantité de la solution liquide en excès est déposée sur le substrat et s'étale lentement (figure II-7a).
- Dans la seconde étape (accélération radiale), la force centrifuge générée par la mise en rotation du substrat conduit le liquide à s'étaler radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat (figure II-7b).
- Dans la troisième étape (rotation constante), le film liquide s'homogénéise en épaisseur et l'excès de liquide est évacué du substrat par la force centrifuge (figure II-7c).
- Dans la dernière étape (gélification), l'évaporation du solvant active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gélifié (l'évaporation peut déjà prendre place en partie lors des deux étapes précédentes) (figure II-7d).

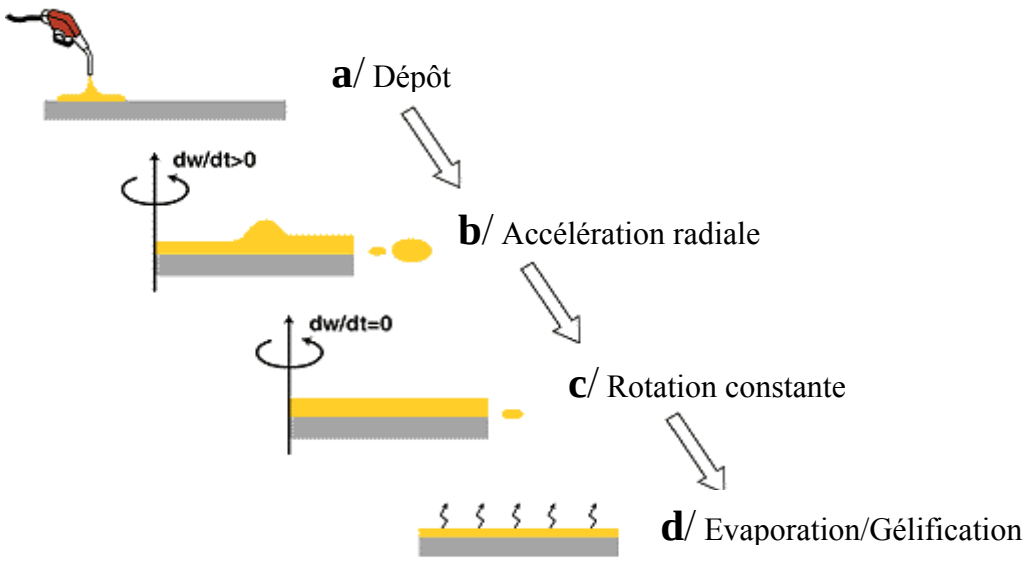


Figure II-7: *Etapes du processus de dépôt par spin-coating.*

Le spin-coater utilisé dans ce travail, de marque SÜSS Microtec et de modèle CT62, est muni d'un capot amovible permettant d'isoler de manière semi-étanche le film liquide déposé de l'atmosphère ambiante lors de l'étalement de 300 µl de solution. Un programme de dépôt a été mis au point pour déposer les sols étudiés dans ce travail, lequel consiste essentiellement en un étalement du film liquide induit par une vitesse de rotation de 3000 tr/min.

II.V.2 Imprégnation des textiles par pad-coating

Dans le secteur de l'ennoblissement, le finissage du textile (teinture, fonctionnalisation de surface ou autre) est une phase essentielle du procédé de fabrication. Le finissage peut être réalisé en particulier sur des textiles en pièces (tissus, tricots et non tissés) en continu ou semi-continu. Dans les procédés de teinture en continu et en semi-continu, le bain de teinture est appliqué au textile, soit par imprégnation, soit en utilisant des systèmes d'application alternatifs. Par analogie au procédé de teinture, tout finissage sous forme d'apprêtage en solution peut être appliqué sur des supports par imprégnation et en particulier par le biais d'un foulardage (pad-coating en terminologie anglaise technique).

Le foulardage constitue la technique d'application la plus courante du secteur de l'ennoblissement textile. Les foulardages sont donc destinés à appliquer les colorants ou d'autres produits chimiques sur l'étoffe. Le support textile traverse la bacholle (bain) pour

s'imprégner du liquide. A la sortie de la bacholle, il est "exprimé" entre deux rouleaux garnis de caoutchouc. La quantité de bain absorbée dépend principalement de la pression exercée par les deux rouleaux d'exprimage, de la vitesse de déroulement de l'étoffe et du type de support. Afin de compenser la quantité de liquide absorbé par l'étoffe et ainsi maintenir une concentration constante d'espèces à imprégner présentes dans le bain, le maintien du bain à un niveau constant est assuré de façon automatique. Dans ce procédé industriel, les principaux facteurs à prendre en compte sont la vitesse d'imprégnation (m/min), le *taux d'emport ou taux d'exprimage* (masse en grammes de solution absorbée pour 100 grammes d'étoffe sèche) et la concentration du principe actif dans la bacholle.

Dans ce travail, les textiles ont été imprégnés en utilisant un dispositif de pad-coating conçu au LMGP. Le dispositif permet d'imprégner une surface équivalente à un ½ format A4 dans un bain contenant la solution antibactérienne ou autre. Le textile est tiré manuellement à travers le bain entre deux rouleaux de façon a assurer une vitesse de tirage d'environ 5m/min. Notons que cet ordre de grandeur, bien qu'encore faible, se rapproche des vitesses de tirage utilisées à l'échelle industrielle (de l'ordre de 30-50 m/min). Le textile est ensuite doublement essoré manuellement avec un rouleau presseur puis séché à 110°C pendant 10 min. La figure II-8 résume les différentes étapes d'imprégnation effectuées au LMGP. Dans cette mise en œuvre à l'échelle laboratoire, aucune précaution n'a été prise pour maintenir constant le niveau de liquide dans le bain, puisque l'imprégnation est suffisamment rapide pour ne pas réduire significativement la concentration d'espèces à imprégner présentes dans le bain.

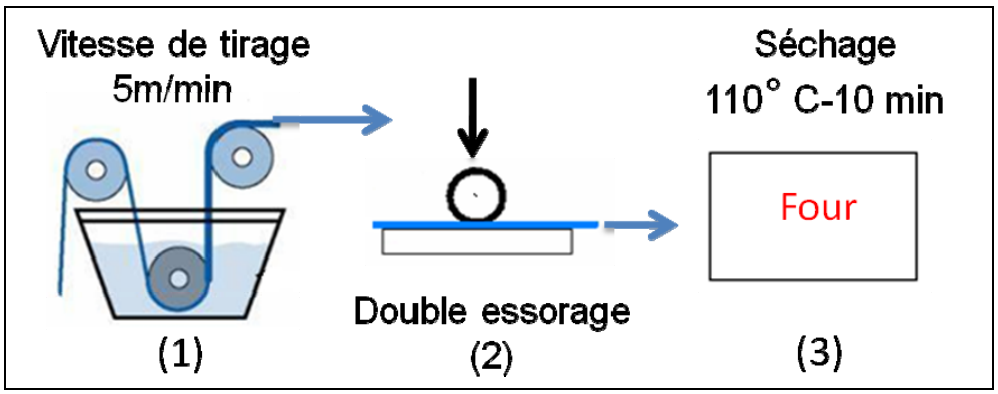


Figure II-8 : *Procédé d'imprégnation par Pad-coating réalisé au LMGP.*

II.VI Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le potentiel du procédé sol - gel en l'illustrant à travers des exemples de procédures utilisées pour l'élaboration de couches minces d'oxyde métallique (exemple de TiO_2) et de HOI. Cette méthode passe par une bonne maîtrise des mécanismes réactionnels (hydrolyse et condensation) prenant place en solution liquide à température ambiante. Il a également été souligné la diversité des propriétés photo-induites du TiO_2, cristallisé dans sa phase anatase photocatalytique, et la possibilité d'adapter ces propriétés à un mécanisme de réduction photocatalytique conduisant à des nanoparticules de métal noble en solution liquide. Ce chapitre montre également le potentiel des HOI pour obtenir des fonctionnalités diverses sur différents supports. Le spin-coating et l'imprégnation par pad-coating ont finalement été présentés comme les deux méthodes utilisées dans ce travail de thèse pour déposer de la matière fonctionnelle sur des substrats de silicium et des supports textiles. Ces différents aspects seront utilisés dans ce travail pour induire des fonctions anti-bactériennes sur textiles.

Références

1. Brinker, J. *Sol-Gel Science : The Physics And Chemistry Of Sol-Gel Processing* (1990).
2. Brinker, C.J. and Scherrer, G.W. *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing* (1990).
3. Barringer, E.A. and Bowen, H.K. Langmuir, **1**, p. 420 (1985).
4. Yu, J., Zhao, X., Yu, J.C., Zhong, G., et al. J. Mat. Sci. Lett., **20**, p. 1745 (2001).
5. Yoko, T., Hu, L., Kozuka, H. and Sakka, S. Thin Sol. Films, **283**, p. 188 (1996).
6. Yu, J., Zhao, X. and Zhao, Q. Thin Sol. Films, **379**, p. 7 (2000).
7. Negishi, N. and Takeuchi, K. J. Sol-gel Sci. Tech., **22**, p. 23 (2001).
8. Carp, O., Huisman, C.L. and Reller, A. Prog. Sol. Sta. Chem., **32**, p. 33 (2004).
9. Macleod, H.A. *Thin-film optical filters* (1986).
10. Kumazawa, N., Rafiqul Islam, M. and Takeuchi, M. J. Electroanal. Chem., **472**, p. 137 (1999).
11. Leng, Y.X., Huang, N., Yang, P., Chen, J.Y., et al. Surf. Coat. Tech., **156**, p. 295 (2002).
12. Hadjiivanov, K.I. and Klissurski, D.G. Chem. Soc. Rev., **25**, p. 61 (1996).
13. Fujishima, A. and Honda, K. Nature, **238**, p. 37 (1972).
14. S. Vilain, P.C., M. Hubert, C. Lange, G.-A. Junter, T. Jouenne. . Anal. Biochem. , **329**, p. 120 (2004).
15. Herrmann, J.M. Catal. Tod., **53**, p. 115 (1999).
16. Ohtani, B., Ogawa, Y. and Nishimoto, S.I. J. Phys. Chem. B, **101**, p. 3746 (1997).
17. Frank, S.N. and Bard, A.J. J. Phys. Chem., **81**, p. 1484 (1977).
18. Matsunaga, T., Tomoda, R. and Wake, H. FEMS Microbio. Lett., **29**, p. 211 (1985).
19. Fujishima, A., Ootsuki, J., Yamashita, T. and Hayakawa, S. Photomed. Photobiol., **8**, p. 45 (1986).
20. Tsai, S.-J. and Cheng, S. Catal. Tod., **33**, p. 227 (1997).
21. Riassetto, D., Holtzinger, C., Messaoud, M., Briche, S., et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **202**, p. 214 (2009).
22. Sadeghi, M., Liu, W., Zhang, T.-G., Stavropoulos, P., et al. J. Phys. Chem. , **100**, p. 19466 (1996).
23. Ranjit, K.T. and Viswanathan, B. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **108**, p. 73 (1997).
24. Kennedy III, J.C. and Datye, A.K. J. Catal. , **179**, p. 375 (1998).
25. Yamakata, A., Ishibashi, T. and Onishi, H. J. Phys. Chem. B **105**, p. 7258 (2001).
26. Siemon, U., Bahnemann, D., Testa, J.J., Rodriguez, D., et al. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **148**, p. 247 (2002).
27. Herrmann, J.M., Disdier, J., Pichat, P., Fernandez, A., et al. J. Catal. , **132**, p. 490 (1991).
28. Langlet, M., Kim, A., Audier, M., Guillard, C., et al. J. Mat. Sci. Lett., **38**, p. 3945 (2003).
29. Langlet, M., Burgos, M., Coutier, C., Jimenez, C., et al. J. Sol-gel Sci. Tech., **22,** , p. 139 (2001).

30. Permpoon, S., Berthomé, G., Baroux, B., Joud, J.C., et al. J. Mater. Sci., **41**, p. 7650 (2006).
31. Langlet, M., Permpoon, S., Riassetto, D., Berthome, G., et al. J. Photochem. Photobiol. A, **181**, p. 203 (2006).
32. Cecchetto, L., Millon, C. and Langlet, M. Appl. Surf. Sci., **254**, p. 1604 (2008).
33. Fallet, M., Permpoon, S. and Langlet, M. J. Mat. Sci. Lett., **41**, p. 2915 (2006).
34. Langlet, M., Burgos, M., Coutier, C., Jimenez, C., et al. J. Sol-gel Sci. Tech., **22**, p. 139 (2001).
35. Gómez-Romero, P. and Sanchez, C. *Functional Hybrid Materials* (2004.).
36. Ruiz Hitzky, E., Ariga, K. and Lvov, Y.M. *Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials: Strategies, Syntheses.Characterization and Applications* (2007).
37. Sanchez, C., Julian, B., Belleville, P. and Popall, M. Journal of Materials Chemistry **15**, p. 3559 (2005).
38. Schottner, G. Chemistry of Materials, **13**, p. 3422 (2001).
39. Soler-Illia, G.J.A.A., Sanchez, C., Lebeau, B. and Patarin, J. **102**, p. 4093 (2002).
40. Mann, S., Burkett, S.L., Davis, S.A., Fowler, C.E., et al. Chemistry of Materials, **9**, p. 2300 (1997).
41. Mann, S. *Biomimetic Materials Chemistry* (1997).
42. Avnir, D., Coradin, T., Lev, O. and Livage, J. Journal of Materials Chemistry **16**, p. 1013 (2006).
43. Sanchez, C. New. J. Chem., **18**, p. 1007 (1994).
44. Schmidt, H. J.Sol Gel Sci. Technol., **19**, p. 39 (2000).
45. R., C. Chimie, **13**, p. 3 (2010).
46. Babonneau, F. and Maquet, J. Polyhedron, **19**, p. 315 (2000).
47. Capozzi, C.A. and Pye, L.D. Proc. SPIE, **970**, p. 135 (1988).
48. Bornside, D.E. Journal of Imaging Technology, **13**, p. 122 (1987).

Chapitre III

Techniques et méthodes de caractérisation

Sommaire

III.I Introduction 57
III.II Techniques analytiques 57
III.II.1 Techniques de microscopie 57
III.II.2 Techniques spectrométriques et structurales 60
III.III Caractérisations fonctionnelles 67
III.III.1 Activité photocatalytique 67
III.III.2 Mouillabilité 69
III.III.3 Cinétique et activité anti-bactériennes 72
III.IV Conclusion 77

III.I Introduction

La mise au point de protocoles de fonctionnalisation de surfaces est tout d'abord étroitement associée à des méthodes analytiques spécifiques qui permettent par exemple de déterminer des changements morphologiques, structuraux ou de compositions chimiques des surfaces. Ces modifications de surface induisent à leur tour différentes fonctionnalités recherchées dans ce travail de thèse.

Ce chapitre présente les principes et appareillages des différentes méthodes de caractérisation utilisées régulièrement dans ce travail de thèse. Sont présentées tout d'abord les techniques analytiques de microscopie suivies des techniques spectrométriques et structurales. Sont ensuite présentées les méthodes et les protocoles utilisés pour caractériser les fonctionnalités de surface des supports étudiés (activité photocatalytique, mouillabilité et activité anti-bactérienne). Les techniques utilisées pour des caractérisations plus ponctuelles seront décrites dans les chapitres correspondants. La plupart des caractérisations ont été réalisées au LMGP. Lorsque ce n'est pas le cas, l'organisme collaborateur sera cité.

III.II Techniques analytiques

III.II.1 Techniques de microscopie

III.II.1.1 Microscopie optique

Dans ce travail, la préservation de l'homogénéité et de l'aspect visuel des dépôts textiles fonctionnalisés est un aspect essentiel qui découle de la morphologie à l'échelle macroscopique des revêtements fonctionnels. Cette morphologie a été préliminairement examinée par microscopie optique sur des supports modèles de silicium. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope binoculaire LEICA DMLM équipé d'une caméra numérique permettant l'acquisition des images obtenues. Une source de lumière blanche est réfléchie sur l'objet analysé, ce qui permet d'obtenir une image à grossissement adapté à l'examen des échantillons. Dans le cas d'un dépôt en couche mince sur silicium, des effets d'interférences optiques induits par les réflexions multiples aux interfaces film/air et film/substrat produisent des couleurs liées à l'épaisseur et à l'indice de réfraction du film. En

raison de la forte intensité réfléchie à la surface du silicium, les couleurs visualisées en réflexion sous microscope sont fortement prononcées. Un examen au microscope permet donc de visualiser d'éventuelles hétérogénéités de la couche par le biais de contrastes locaux en couleurs d'interférences.

III.II.1.2 Microscopie électronique à balayage

La morphologie à l'échelle macroscopique découle à son tour d'effets microscopiques. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est classiquement utilisée pour étudier les objets dont la taille est inférieure à la résolution maximale d'un microscope optique. Un faisceau d'électrons est focalisé sur la surface du matériau, puis un détecteur va capter les électrons reçus depuis un point d'impact du faisceau. Les interactions de ces électrons avec l'échantillon émettent entre autres des électrons secondaires et rétrodiffusés. L'imagerie MEB sur des objets de très faible dimension fournit donc à la fois des informations qualitatives sur la morphologie (rugosité, porosité) à partir des électrons secondaires, et chimiques via les électrons rétrodiffusés. Un inconvénient de cette technique est qu'elle requiert des échantillons suffisamment conducteurs pour pouvoir évacuer l'excès d'électrons reçus. La conductivité est usuellement favorisée par une métallisation de la surface (dépôt physique en phase vapeur d'une couche de carbone ou d'or).

Dans cette étude, les images ont été réalisées sur un microscope MEB utilisant un canon à effet de champ (Field Electron Gun ; MEB-FEG par abus de langage franco-anglais) ZEISS Ultra 55 opérant à 20 kV. Cette variante permet d'augmenter le pouvoir de détection et de résolution d'un MEB classique. Les images sur supports textiles ont été réalisées sur un microscope à pression contrôlée (dit « environnemental ») MEB-FEG (FEI Quanta FEG 250) opérant dans une gamme de tension de 3 à 15 kV et de pression de 100 à 200 Pa.

III.II.1.3 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (TEM, de l'anglais Transmission Electron Microscopy) est une technique d'analyse utilisée pour étudier la microstructure des matériaux avec une résolution pouvant aller jusqu'à quelques Angstroms. Un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon dont l'épaisseur est suffisamment fine pour assurer la traversée des électrons incidents. Les interactions entre ces électrons et les atomes constituant

le matériau conduisent non seulement à une imagerie de la structure interne du matériau (mode image), donnant des indications sur la taille et la forme des grains constituant le matériau, mais également à des clichés de diffraction électronique (mode diffraction ou SAED, de l'anglais Selected Area Electron Diffraction), donnant des indications sur la structure cristallographique du matériau à l'échelle locale.

Les analyses TEM à haute résolution ont été réalisées sur un microscope Jeol-2010 fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV pour caractériser des nanoparticules de TiO_2 et d'Ag^0 en suspension colloïdale. La préparation des échantillons consiste à déposer une goutte de la solution à la surface d'une grille de microscopie en cuivre recouverte d'une fine couche de carbone amorphe. L'identification des nanoparticules a été faite par FFT (de l'anglais Fast Fourier transform).

III.II.1.4 Microscopie à force atomique

La topographie de surface des dépôts sol-gel a été caractérisée par microscopie à force atomique (AFM, de l'anglais Atomic Force Microscopy). Dans cette méthode, une pointe très fine fixée au bout d'un levier élastique va balayer la surface de l'échantillon. Les interactions atomiques (répulsion ou attraction) entre cette pointe et la surface de l'échantillon induisent une déflection enregistrée sur une photodiode par le rayonnement lumineux d'un laser se réfléchissant à l'extrémité du levier où est fixée la pointe.

Les imageries AFM ont été effectuées en mode « tapping » avec un microscope nanoscope IIIA 3100 de Digital Instrument équipé de pointes en nitrure de silicium dont le rayon de courbure est d'environ 15 nm. Le signal reçu par les photodiodes permet de retranscrire une image topographique et de déterminer la rugosité des surfaces. La rugosité est exprimée notamment par sa valeur RMS (de l'anglais Root Mean Square) dont le calcul s'effectue à l'aide de l'équation (III-1) :

$$rugositéRMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(Z_i - Z_m\right)^2}{n-1}} \quad \textbf{(III-1)}$$

où Zm est la valeur moyenne des hauteurs sur la surface analysée, Zi est la valeur courante de la hauteur et n le nombre de points de mesures.

III.II.2 Techniques spectrométriques et structurales

III.II.2.1 Spectrométrie UV-Visible

La spectrométrie UV-Visible permet la quantification des interactions entre un rayonnement électromagnétique et la matière dans une gamme d'excitation lumineuse s'étendant du proche UV (longueur d'onde supérieure à 200 nm) au proche infrarouge (longueur d'onde inférieure à 1100 nm). Dans cette gamme spectrale, l'absorption du rayonnement par la matière entraîne la transition d'électrons depuis une orbitale moléculaire vers une autre d'énergie supérieure. Ces transitions électroniques se traduisent par des modifications de la lumière transmise et réfléchie par le matériau, lesquelles sont notamment responsables de la couleur des objets.

Les caractérisations par spectrométrie UV-Visible en transmission ont été réalisées sur un spectrophotomètre Jasco V-530 à double faisceau. La transmission (T) est le rapport entre l'intensité reçue par le détecteur situé en aval de l'échantillon et celle reçue par le détecteur situé en aval de la référence. Lors des mesures en solution liquide, les résultats sont exploités sous formes de spectres d'absorbance où l'absorbance (A) est définie par l'équation (III-2).

$$A = \log_{10}(1/T) \quad \textbf{(III-2)}$$

Les spectres présentés dans ce manuscrit sont réalisés avec une vitesse de balayage de 400 nm/min et une résolution d'acquisition de 2 nm par pas de mesure. Pour l'analyse des solutions liquides, 2 à 3 millilitres sont prélevés et versés dans une cuve en quartz de 1 cm de coté. Les spectres des solutions sont préalablement calibrés avec un blanc et une ligne de base effectués sur une cuve contenant le solvant utilisé dans la solution contenant les espèces à analyser.

III.II.2.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectrométrie FTIR est utilisée pour analyser les propriétés chimiques et structurales des différents revêtements sol-gel déposés sur substrat de silicium. Cette technique est basée sur l'absorption IR causée par des vibrations caractéristiques de liaisons chimiques. Le

spectromètre FTIR est principalement composé d'un interféromètre de Michelson constitué d'une séparatrice de faisceau, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile. Les caractérisations ont été réalisées en mode transmission, c'est-à-dire que le faisceau incident traverse l'échantillon et l'intensité transmise est mesurée à l'aide d'un détecteur infra-rouge. Ainsi, il est nécessaire que le substrat soit transparent aux infrarouges pour ne pas contribuer excessivement à l'absorption du rayonnement incident et annuler la détection du faisceau transmis, d'où l'utilisation des wafers de silicium monocristallin. L'intensité du faisceau frappant le détecteur est mesurée comme étant une fonction de la différence des chemins optiques entre les miroirs fixe et mobile puis, selon une transformé de Fourier, elle est transcrite en un spectre représentant l'intensité transmise du faisceau incident en fonction de son nombre d'onde.

Dans ce travail, les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Bio-Rad FTS-165 dans une gamme spectrale de 4000-250 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1}. L'acquisition des spectres est réalisée sous flux d'air sec avec 300 balayages (interférogrammes) par spectre. Les spectres sont analysés après soustraction du spectre du substrat de silicium nu.

III.II.2.3 Spectrométrie FTIR –ATR

La spectrométrie FTIR en transmission nécessite des échantillons transparents aux infrarouges, ce qui n'est pas le cas des textiles. Dans ce dernier cas, nous avons adopté une variante, la spectroscopie FTIR-ATR (de l'anglais, Attenuated Total Refletion) (figure III-1). Le principe d'analyse consiste à mettre en contact un prisme monocristallin transparent à fort indice de réfraction (ZnSe, Ge, Si, diamant) avec l'échantillon à analyser. Le faisceau IR se propage dans le cristal. Si l'indice de réfraction du cristal est suffisamment élevé par rapport à celui de l'échantillon, et pour une incidence fixée du faisceau IR par rapport à l'échantillon, une partie du faisceau va ensuite pénétrer l'échantillon et se propager à l'interface échantillon/prisme sous la forme d'une onde évanescente. Cette onde sera alors partiellement absorbée par l'échantillon. C'est cette onde évanescente qui est responsable du spectre IR observé. Sa profondeur de pénétration est de l'ordre de quelques micromètres ce qui fournit donc une information de surface.

Dans ce travail, des supports textiles ont été caractérisés par spectrométrie FTIR-ATR à simple réflexion en utilisant un prisme ZnSe (n=2.4). Les conditions d'acquisition sont celles d'une acquisition FTIR classique.

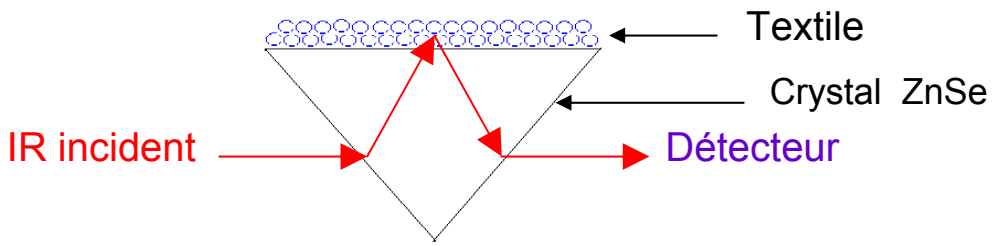


Figure III-1*: Schéma de principe de la spectrométrie FTIR-ATR sur des échantillons textiles.*

III.II.2.4 Spectrométrie micro-Raman

Le principe de la spectroscopie Raman est également basé sur la caractérisation de liaisons chimiques et cette méthode est de nouveau adaptée à l'étude de supports non transparents comme les textiles. La méthode consiste à envoyer une lumière monochromatique sur un matériau et à analyser la lumière diffusée. Cette méthode repose sur le principe suivant : les photons incidents sont détruits et leur énergie sert à créer des photons diffusés (processus Stokes) ou à détruire (processus anti-Stokes) des vibrations dans le matériau étudié.

Les supports textiles TDV, avant et après fonctionnalisation, ont été étudiés par spectrométrie Mico-Raman. Les spectres Raman ont été acquis sur un spectromètre HORIBA/Jobin-Yvon LabRam associé à une détection sous microscope confocal Olympus BX-41 (Mico-Raman). Les spectres ont été obtenus dans la gamme 200-1600 cm^{-1} en utilisant une source laser monochromatique à ions d'argon (λ= 580 nm, diamètre de faisceau entre 3 et 5 µm), un filtre ¼ et un objectif microscopique ×50. Un délai de lecture de 60 sec a été respecté après mise en marche du laser, puis les spectres ont été acquis sur une durée de 50 sec afin d'obtenir le meilleur ratio signal sur bruit. Nous verrons que cette méthode de caractérisation sous microscope permet une analyse quasi-sélective des fibres textiles qui sont systématiquement visualisées grâce à une caméra CCD.

Dans ce travail de thèse, nous avons également exploité un effet de diffusion Raman exaltée plus connu sous le nom d'effet SERS (de l'anglais Surface Enhanced Raman Spectroscopy). Cet effet est en particulier induit par des nanoparticules métalliques et nous l'avons donc mis à profit dans le cas de NPs métalliques d'argent déposées sur textiles. Comme nous le verrons au chapitre V, l'excitation collective du gaz d'électrons confiné dans une nanoparticule métallique se traduit par des modes propres de vibration appelés plasmons de surface. Cette excitation peut par exemple être réalisée par absorption d'un rayonnement de longueur d'onde adaptée. Elle induit un champ électromagnétique intense dont l'amplitude décroit progressivement au voisinage proche de la nanoparticule métallique. Un transfert d'énergie vers des espèces proches, par le biais du champ électromagnétique, induit une augmentation très importante du signal Raman de ces espèces. Le signal Raman peut ainsi être augmenté par plusieurs ordres de grandeur, ce qui permet de surmonter des limitations de détection de la spectroscopie Raman conventionnelle. Dans ce travail, nous verrons que si les nanoparticules d'argent ne produisent aucun signal Raman, leur présence a pu être indirectement mise en évidence par effet SERS à la surface de fibres textiles.

III.II.2.5 Spectrométrie X à sélection d'énergie

Dans ce travail, la spectrométrie X à sélection d'énergie (EDX, de l'anglais Energy Dispersive X-ray) a été utilisée pour déterminer et semi-quantifier les éléments déposés sur silicium ou imprégnés sur textiles. La méthode nécessite l'utilisation d'un microscope électronique à balayage. Au cours du choc avec l'atome, certains électrons incidents cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes à analyser, provoquant leur ionisation par éjection d'un électron secondaire. L'atome ainsi ionisé se désexcite ; un électron d'une couche supérieure descend occuper la place laissée vide, ce qui provoque soit l'émission d'un photon X (émission secondaire), soit d'un électron Auger. L'énergie du rayonnement X émis est la signature de l'élément émetteur ainsi que des niveaux électroniques mis en jeu lors des transitions, ce qui permet d'identifier les raies caractéristiques des éléments présents sur chaque échantillon analysé. Mais, il faut tenir compte du fait qu'une raie est mesurable uniquement si l'énergie des rayons X émis est suffisante pour provoquer une ionisation dont la désexcitation provoque l'émission voulue. Par exemple, la raie Kα1 du Titane (Z = 22) a une énergie de 4,51 keV, ce qui signifie qu'il faut une tension d'accélération du tube supérieure à 4,51 kV.

Les analyses EDX ont été réalisées à l'aide d'un MEB Philips XL30 équipé d'un détecteur en silicium dopé lithium et refroidi à la température de l'azote liquide. La tension d'accélération choisie au cours des analyses varie entre 6 et 10 kV. Les raies analysées dans ce travail seront la raie Kα du titane (d'énergie 4,51 keV), la raie Lα de l'argent (d'énergie 2,984 keV), la raie Kα du silicium (d'énergie 1,739 keV) et la raie Kα du Chlore (d'énergie 2,622 KeV). Les ratios atomiques présentés dans ce travail sont la moyenne de cinq mesures réalisées sur différentes zones (480x300 μm) réparties à la surface d'échantillons carrés de 1,5 cm de côté. La durée d'acquisition est de 200 secondes par mesure.

III.II.2.6 Spectrométrie de photon X

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS, de l'anglais X-Ray Photoelectron Spectrometry) est un outil performant pour caractériser l'extrême surface de tout matériau solide (profondeur analysée inférieure à 10 nm). Soumis à un flux de photons X, le matériau émet par effet photoélectrique des électrons qui sont analysés en énergie (aspect qualitatif) et en nombre (aspect quantitatif). Si le photon incident a une énergie supérieure à l'énergie de liaison ($\mathbf{E_l}$) d'un électron, celui-ci est éjecté avec une certaine énergie cinétique ($\mathbf{E_c}$). L'énergie de liaison, nécessairement inférieure à l'énergie du photon incident, est directement accessible par une mesure de E_C en utilisant la relation de conservation de l'énergie :

$$E_c = h\nu - E_l - \varphi \qquad \textbf{(III-3)}$$

où ($\boldsymbol{h\nu}$) correspond à l'énergie des photons X excitateurs. De plus, l'électron connaît une perte d'énergie cinétique constante en sortant du matériau. Cette perte d'énergie est exprimée par le terme $\boldsymbol{\varphi}$ désignant le travail de sortie du spectromètre, lequel est déterminé par une calibration du détecteur à partir d'étalons.

Le résultat d'une caractérisation par XPS se traduit par un spectre de raies. La position de chacune de ces raies est caractéristique d'un élément de surface dont les valeurs sont tabulées dans la littérature [1]. Les informations obtenues par XPS permettent donc entre autre:

- d'identifier tous les éléments (sauf H et He).

- de déterminer la nature des liaisons, l'environnement local et/ou le degré d'oxydation de la plupart des éléments.
- de déterminer leur concentration atomique (limite de détection : 0,1 %).

Dans ce travail de thèse, la XPS est essentiellement utilisée pour identifier le degré d'oxydation de l'argent formé par réduction photo-catalytique en se basant sur la valeur du paramètre Auger. Le pic Auger, peu sensible aux effets d'environnement chimique, permet de lever des indéterminations sur l'état chimique de certains éléments. C'est le cas de l'argent où une simple déconvolution du pic XPS Ag3d ne permet pas de juger s'il est sous forme oxyde ou métallique, car l'écart énergétique entre les composantes (Ag^0, Ag_2O et AgO) n'est que d'environ 1 eV. On détermine ainsi le paramètre dit Auger modifié α' à partir de l'équation (III-4) :

$$\alpha' = E_l Ag_{3d_{5/2}} + E_c Ag_{M4N45N45} \quad \textbf{(III-4)}$$

où $E_lAg_{3d5/2}$ est l'énergie de liaison du photoélectron et $E_cAg_{M4N45N45}$ est l'énergie cinétique de l'électron Auger.

Les analyses de surface ont été réalisées par la société Science et Surface (Ecully, France), en collaboration avec le LSA (Université Claude Bernard Lyon 1), à l'aide d'un dispositif PHI Quantera SXM instrument (Physical Electronics, Chanhassen, USA). Le dispositif est muni d'une source X utilisant la raie Kα de l'Aluminium d'énergie 1486.6 eV et opérant à 15 kV pour un courant de 4 mA. Les photoélectrons sont collectés par un analyseur hémisphérique. Le diamètre de l'aire analysé est de 200 μm et l'angle de détection par rapport à la surface de l'échantillon analysé est de 45°, ce qui correspond à une épaisseur sondée d'environ 3 nm. Tous les spectres sont calibrés en énergie à partir de l'énergie de liaison du carbone de contamination Cs1 à 285 eV.

III.II.2.7 Diffraction des rayons X sous incidence rasante

La diffraction de rayons X (DRX) est une méthode d'analyse structurale. Elle permet en autre d'analyser la structure cristallographique des matériaux cristallins et de déterminer la taille des domaines cristallins.

L'échantillon à analyser est exposé à un faisceau de rayons X et ces rayons sont ensuite diffractés par l'échantillon selon la loi de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad \textbf{(III-5)}$$

où d_{khl} est la distance séparant deux plans orientés {hkl} appelée distance interréticulaire ;

λ est la longueur d'onde de la radiation utilisée ;

θ est le demi-angle de diffraction des RX ;

et n est un nombre entier représentant l'ordre de diffraction.

Des détecteurs de rayon X permettent d'obtenir un spectre de diffraction représentant l'intensité du signal en fonction de l'angle de diffraction 2θ. Des pics d'intensité vont se former pour les angles qui remplissent la condition de diffraction présentée par l'équation III-5. La taille des cristallites constituant l'échantillon peut ensuite être déterminée à partir des données de diffraction X à l'aide de la formule de *Debye-Scherrer* (équation (III-6)).

$$D = \frac{0{,}89 \times \lambda \times 180}{\cos\theta \times FWHM \times \pi} \quad \textbf{(III-6)}$$

Dans l'équation III-6, $\boldsymbol{\lambda}$ est la longueur d'onde d'excitation, $\boldsymbol{\theta}$ la demie valeur de la position du pic analysé (en degré), ***D*** la taille des cristaux (en nm), ***FWHM*** la largeur du pic à mi-hauteur (en degré).

Les analyses réalisées dans ce travail de thèse ont été réalisées par diffraction des rayons X en incidence rasante ou GIXRD (pour Grazing Incidence X-Ray Diffraction). Cette technique permet de déterminer la distribution en profondeur des différentes phases cristallines composant la surface d'un solide, et ceci en faisant varier la pénétration des rayons X avec l'angle d'incidence. Dans cette technique, l'angle d'incidence est faible et permet de réduire le volume scanné à une profondeur limitée, évitant ainsi de noyer les pics de diffraction correspondant aux phases présentes en extrême surface dans ceux correspondants aux phases constituantes du substrat. Les mesures de GIXRD ont été réalisées au CMTC

(Grenoble-INP) sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro MPD avec une radiation CuKα (λ = 0.154058 nm). Un intervalle d'angle 2θ de 20° à 85° a été scanné avec un pas de 0.05° en utilisant un temps d'intégration de 20 secondes et un angle d'incidence fixé à environ 0.7°.

III.III Caractérisations fonctionnelles

III.III.1 Activité photocatalytique

Nous rappelons que le principe de la photocatalyse repose sur des mécanismes d'oxydoréduction photo-induits entraînant la décomposition (e.g. minéralisation) de molécules organiques (voir inorganiques) adsorbées à la surface d'un semi-conducteur. La cinétique de décomposition photocatalytique de molécules en solution aqueuse suit généralement un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood modifié en assimilant le liquide à un gaz sous forte pression [2-4].

Les mesures d'activité photocatalytique de TiO_2 CS déposé en couches minces sur silicium ou imprégné sur des textiles EMC et TDV ont été réalisées en utilisant un protocole et un dispositif mis au point antérieurement au LMGP. La molécule modèle étudiée dans ce travail est un colorant azoïque nommé orange G (OG, commercialisé par Aldrich et de formule brute : $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$) dont la structure chimique est illustrée dans la figure III-2.

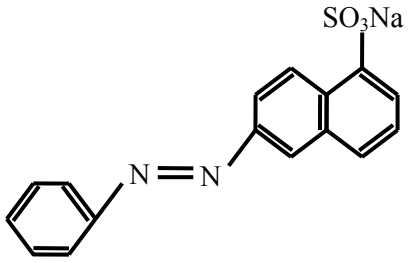


Figure III-2 : *Structure chimique simplifiée de l'orange G.*

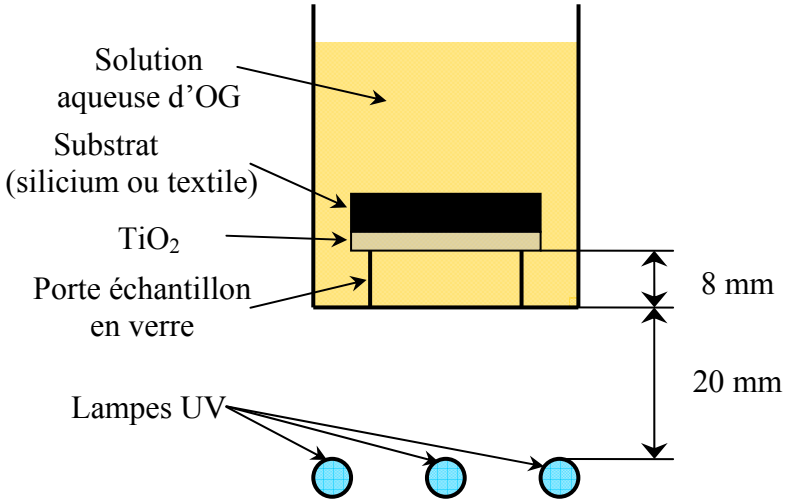


Figure III-3 : *Schéma du dispositif utilisé pour la mesure de l'activité photocatalytique.*

Pour ces mesures d'activité photocatalytique, 100 ml d'une solution aqueuse d'OG (de concentration 5.10^{-5}M) sont versés dans un bécher. L'échantillon à analyser est inséré dans un support en verre, à une distance de 8 mm par rapport au bas du porte échantillon, puis l'échantillon et son support sont disposés au fond du bécher. La face recouverte par la couche active est orientée vers le fond du bécher (figure III-3). Le bécher est ensuite positionné sur un support permettant de le maintenir à 20 mm au dessus de trois lampes UV (Philips PLS 11W). Ces lampes émettent un spectre continu dans le domaine des UV-A (émission UV-B et UV-C négligeable), avec un maximum d'émission situé à 365 nm, et fournissent une intensité lumineuse au niveau de l'échantillon d'environ 5 mW/cm^2. Le tout est placé dans une étuve régulée en humidité (RH = 40%) et température (T = 20°C). Afin d'homogénéiser la solution et maintenir des conditions constantes d'adsorption/désorption durant l'exposition UV, la solution est agitée constamment au cours de l'irradiation via un barreau aimanté et un agitateur magnétique réglé à 500 tr/min.

Durant une irradiation de trois heures, une faible quantité de solution (environ 3 ml) est prélevée toutes les trente minutes, afin de mesurer par spectrométrie UV-Visible l'évolution de la concentration d'OG, puis réinjectée dans la solution.

D'après la loi de Beer-Lambert, la concentration d'OG est une fonction de l'absorbance mesurée A (équation (III-7)) :

$$A = \alpha . l . C \quad \textbf{(III-7)}$$

où α est le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde mesurée et l le trajet de lumière dans la solution (1 cm dans notre cas). Dans cette étude, la mesure de A est réalisée à 480 nm, ce qui correspond au maximum d'absorption de l'OG (et confère sa couleur orange à ce composé). Dans nos conditions, les paramètres l et α sont constant ce qui signifie que A est directement proportionnel à C.

Le suivi de décomposition photocatalytique de l'OG sur trois heures permet ensuite de déduire l'activité photocatalytique selon l'équation (III-8) :

$$Ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = Ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \cdot t_{UV} \qquad \textbf{(III-8)}$$

où k décrit une constante cinétique apparente du système, C_0 représente la concentration en OG déduite d'une mesure de l'absorbance A_0 à 480 nm au début de l'irradiation et C est la concentration mesurée à partir de l'absorbance A après une exposition de durée t_{UV}. Le tracé de Ln (C_0/C) en fonction de t_{UV} donne une variation linéaire, décrivant une cinétique réactionnelle d'ordre 1, dont la pente conduit à une détermination de la valeur k qui qualifie l'activité photocatalytique.

III.III.2 Mouillabilité

Les études de mouillabilité permettent généralement de rendre compte du comportement des liquides sur des substrats solides. Lorsqu'on dépose une goutte sur une surface solide plane et homogène, celle-ci adopte une configuration particulière reflétant les interactions qui se produisent à l'interface liquide/solide. En 1805, Young propose une représentation vectorielle (figure III-4) des forces agissant sur la ligne de contact (où

coexistent les trois phases gaz, liquide et solide). Il décrit ainsi l'équilibre thermodynamique de ces forces qui donne l'angle de contact (θ) entre le solide et le liquide [5] :

$$\cos\theta = \left(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}\right) / \gamma_{LV} \qquad \textbf{(III-9)}$$

où γ_{SV} est l'énergie libre superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide ;

γ_{LV} est la tension superficielle du liquide en présence de sa vapeur ;

γ_{SL} est l'énergie libre interfaciale entre le liquide et le solide ;

θ est l'angle de contact du liquide sur le solide.

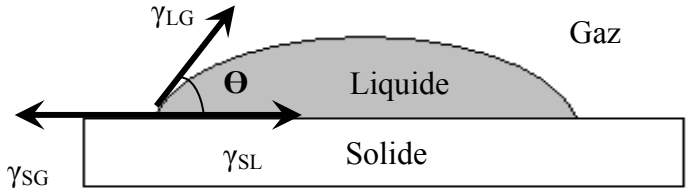


Figure III-4: *Mouillage d'un solide par une goutte de liquide : représentation vectorielle de Young.*

D'un point de vue pratique, la mesure d'angle de contact par la méthode de la goutte posée est toutefois susceptible d'être altérée par les propriétés superficielles des matériaux étudiés, par exemple leur morphologie. La mesure d'angle de contact sur des surfaces texturées n'est, par conséquent, plus représentative de l'angle de Young. On parlera donc d'angle de contact apparent θ'. Il existe différents modèles présentés dans la littérature et qui permettent de comprendre les effets d'une chimie hétérogène, ou encore de la rugosité et de la porosité du matériau, sur la mesure de l'angle θ'. Pour simplifier, nous nous en tiendrons aux observations essentielles et anciennes de Wenzel et Cassie qui ont été les premiers à suggérer qu'une rugosité ou texture rend une surface naturellement hydrophile (hydrophobe) plus hydrophile (hydrophobe) [6-7].

Dans ce travail, on s'intéresse à la mesure de l'angle de mouillage afin de qualifier l'état de surface des supports étudiés (substrats de silicium et supports textiles). Plus particulièrement, un angle de contact de l'eau supérieur à 90° indique une surface hydrophobe

dont l'affinité avec l'eau est faible, i.e. une surface sur laquelle l'eau a tendance à être repoussée. Une telle surface possède donc une tension de surface faible et manque de liaisons chimiques actives permettant de créer des liaisons hydrogène avec l'eau. En revanche, un angle de contact inférieur à 90° décrit une surface hydrophile dont les attractions moléculaires entre la surface et l'eau permettent l'étalement de la goutte. Les surfaces hydrophiles ont une forte affinité avec l'eau, permettent la création de liaisons hydrogènes avec l'eau et possèdent une forte énergie de surface.

Les angles de contact étudiés dans ce travail ont été mesurés en utilisant la méthode de la goutte déposée. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un goniomètre KRUSS DSA 10 MK2 équipé d'un système d'analyse d'image se composant d'une caméra vidéo, d'une carte d'acquisition reliée à un ordinateur PC et d'un logiciel de traitement d'images DROP SHAPE ANALYSIS (DSA). Dans le cas d'un substrat de silicium, ce logiciel détermine automatiquement la ligne de base de la goutte à l'aide de son image miroir réfléchie à la surface du substrat (figure III-5a). Dans le cas de supports textiles, il n'apparaît plus d'image réfléchie et une méthode d'analyse à double-ajustement a été adoptée pour les mesures de mouillabilité (figure III-5b). Cette méthode se base sur la déterminaison assistée par ordinateur de la ligne de base linéaire et du profil circulaire de la goutte, ce qui permet une comparaison objective des angles de contact mesurés sur différents échantillons. L'angle de contact est ensuite mesuré comme illustré sur les figures III-5a et b. Nous noterons également que, dans ce travail de thèse, le temps mis pour mesurer l'angle de contact est suffisamment court pour négliger tout phénomène d'évaporation d'eau qui pourrait altérer la mesure. Les angles de contact ont finalement été déterminés par une moyenne des valeurs mesurées à gauche et à droite de la goutte d'eau à 5 endroits différents d'échantillons de taille 6x3 cm^2. Les valeurs de l'angle de contacts mesurés dans ce travail sont très reproductibles avec une variation de ± 4%.

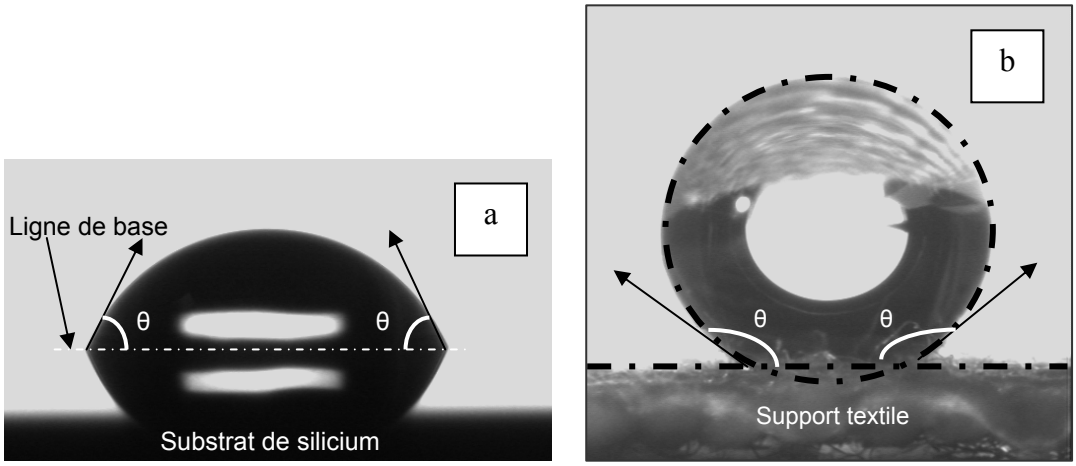


Figure III-5: *Détermination de l'angle de contact à l'aide du logiciel DSA sur substrat de silicium (a) et support textile (b).*

III.III.3 Cinétique et activité anti-bactériennes

III.III.3.1 Caractéristiques

Pour débuter, il est important d'introduire les termes et les aspects biologiques qui vont intervenir lors de l'exposé des résultats issus des tests anti-bactériens menés sur nos textiles. On introduit ici une terminologie liée à la structure de la bactérie ainsi que ses genres et espèces.

La structure fine des bactéries est une structure cellulaire dont une des caractéristiques est d'être sans noyau. Il est classique de distinguer des structures obligatoires (figure III-6), présentes chez toutes les bactéries, et des structures dont la présence est facultative et caractérise des groupes bactériens. L'eau est le principal composant d'une bactérie. Elle représente environ 80% du poids de ce procaryote. L'analyse de la composition d'une bactérie à partir de son poids sec identifient et quantifient les composants suivants : carbone (50%), oxygène (20%), azote (15%), hydrogène (10%), phosphore (3%).

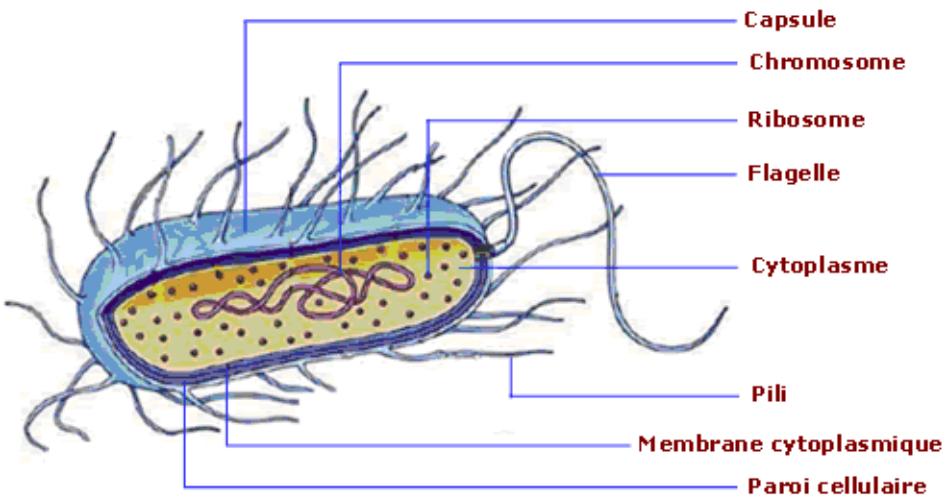


Figure III-6: *Les composantes obligatoires d'une bactérie.*

Divers éléments sont utilisés pour classer les bactéries en différents groupes, tels que leur forme ou morphologie. Parmi les critères morphologiques nous citerons la coloration de Gram. C'est une coloration permettant de mettre en évidence les propriétés de la paroi bactérienne, et d'utiliser ces propriétés pour les distinguer et les classifier. En 1884, un médecin danois, Christian GRAM, classe les bactéries en deux grands groupes: les bactéries Gram-positives (Gram +) et les bactéries Gram-négatives (Gram -). Cette méthode consiste à colorer les cellules en violet-noir et observer si la coloration finale après quelques minutes reste violet-noir ou bien si elle devient rose. Il faut savoir que la bactérie possède un cytoplasme qui est entouré, comme pour n'importe quelle cellule, par une membrane plasmique constituée de phospholipides. Autour de celle-ci se trouve toujours une paroi peptidique, plus ou moins épaisse. C'est donc l'épaisseur de la paroi qui détermine la réaction à la coloration de Gram. En résumé, les résultats du test Gram indique que si la coloration reste violet-noir, la bactérie est classée Gram + et la paroi est une couche homogène de peptidoglycane relativement épaisse (20 à 80 nm d'épaisseur). Si la coloration devient rose, alors la bactérie est Gram – et la paroi est une couche mince de peptidoglycane (1 à 3 nm) munie d'une membrane externe mince (7 à 8nm) composée de lipopolysaccharides et de protéines. Nous verrons que ces aspects jouent un rôle important dans l'analyse de nos résultats.

III.III.3.2 Protocoles des tests anti-bactériens

Les tests antibactériens menés au cours de la thèse se basent sur des protocoles adaptés à partir de la norme *ISO 20743/2005*. La norme indique qu'en tenant compte de l'application prévue et de l'environnement dans lequel le produit textile est destiné à être utilisé, trois méthodes peuvent être employées pour déterminer l'activité anti-bactérienne.

1- méthode par absorption (méthode d'évaluation dans laquelle la suspension bactérienne à l'essai est ensemencée directement sur des échantillons).

2- méthode par transfert (méthode d'évaluation dans laquelle les bactéries soumises à l'essai sont placées sur une boîte de milieu gélosé, puis transférées sur des échantillons).

3- méthode par impression (méthode d'évaluation dans laquelle les bactéries soumises à l'essai sont placées sur un filtre, puis imprimées sur des échantillons).

Dans notre cas, seules les deux premières méthodes ont été utilisées au LMGP et par nos organismes collaborateurs. La première méthode a été adoptée par le LMGP, le LRGIA (Université Claude Bernard Lyon 1) et L'IFTH (Ecully, France) pour tester des textiles hydrophiles. La deuxième méthode a été utilisée par le LRGIA pour tester des supports hydrophobes. Les bactéries qui ont fait l'objet de ces tests sont *Escherichia coli* (XL1 blue), *Listeria innocua* (LRGIA 01), *Listeria monocytogenes* (AER 102) et *Staphylocoque aureus* (ATCC 6538) (dorénavant notées respectivement *E. coli, L. innocua, L. monocytogenes* et *S. aureus*).

Avant de procéder au test antibactérien, une culture bactérienne est nécessaire pour chaque souche utilisée. La procédure utilisée par le LRGIA et l'IFTH est la suivante :

1- Un volume de 1 mL de la culture de collection (conservée à -20°C) a été transféré dans 20 mL de BCC (Bouillon Coeur Cervelle) et incubée pendant 24 h à 30°C.

2- Un isolement sur milieu TSA (Tryptone Soy Agar) est ensuite réalisé puis incubé pendant 24 h à 30°C.

3- Une colonie isolée a servi à ensemencer 20 mL d'un nouveau bouillon BCC qui a été incubé par la suite pendant 24h à 30°C.

Par la suite, le protocole de détermination de l'activité anti-bactérienne selon la méthode d'absorption, tel qu'il est utilisé par le LRGIA et l'IFTH, est décrit par les étapes suivantes (figure III-7):

1- Dilution du bouillon BCC dans du TSB (Tryptone Soy Broth) pour obtenir une suspension bactérienne d'environ 10^5 UFC.ml^{-1} (UFC pour Unit Forming Colony).

2- Utilisation de 200 µL de cette suspension pour ensemencer 4 éprouvettes de textiles de 0,1 g chacune.

3- Incubation de ces éprouvettes à 30°C sous 100% d'humidité relative.

4- Décrochage des bactéries puis dénombrement des colonies après différents temps de contact. Pour décrocher les bactéries, 2 éprouvettes de textiles sont placées dans un sac stomacher avec 20 mL de diluant pharmacopée (VWR, Prolabo, France), puis les sacs sont passés au stomacher pendant 2 min par face. Après décrochage, des dilutions en série sont réalisées afin d'estimer le nombre de cellules cultivables.

5- La valeur UFC est quantifiée après 24h d'incubation sur TSA à 30°C. Le dénombrement est ensuite exprimé en log (UFC.g^{-1}), où g représente la masse de textile utilisé, pour les différents temps de contact. Un tracé de cette valeur logarithmique en fonction du temps de contact permet ensuite d'évaluer la cinétique anti-bactérienne du textile fonctionnalisé. L'activité anti-bactérienne (A) peut également être calculée suivant la formule (III-8) donnée par la norme *ISO 20743/2005*. Selon cette norme, pour qu'un textile soit dit « actif », il faut que A soir supérieur à 2.

$$A = (C^{24} - C^{0}) - (T^{24} - T^{0}) \qquad \textbf{(III-10)}$$

où C24 et C0 sont respectivement le nombre de bactéries dénombrées après décrochage du textile témoin (non traité), après 24 h de contact et au début de l'expérimentation ;

T24 et T0 sont respectivement le nombre de bactéries dénombrées après décrochage du textile traité après 24h de contact et au début de l'expérimentation.

Des tests identiques ont été également réalisés au LMGP selon le même protocole. Dans ce cas, seules les conditions d'incubation sur textile étaient différentes (T=37°C et HR= 45%).

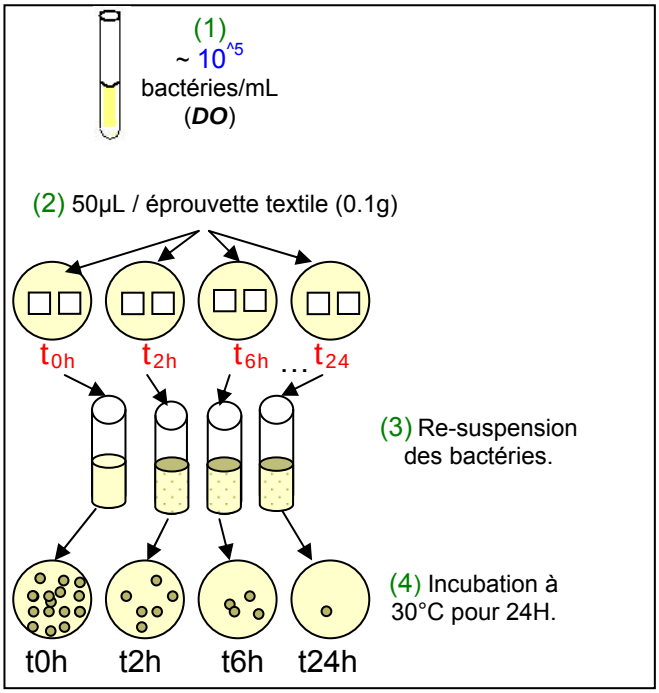


Figure III-7 : *Protocole de test antibactérien (méthode par absorption).*

Finalement, le protocole de test antibactérien sur supports textiles hydrophobes (méthode par transfert) adopté par le LRGIA ne diffère du protocole précédent (méthode par absorption) qu'au niveau de l'étape 2 remplacée ainsi par une étape 2' qui est la suivante :

Etape 2' : Dépôt de 1 mL de la suspension bactérienne à la surface d'un milieu gélosé dans une boite de Pétri. Après 300 secondes, l'éprouvette textile est déposée sur le milieu gélosé et un poids de 200g y est appliqué pendant 60 sec. Une fois mis en contact, les textiles sont placés dans une boite de Pétri pour procéder à l'étape 3 du protocole décrit précédemment.

Notons que si les tests antibactériens, réalisés au LMGP, au LRGIA ou à l'IFTH, ont parfois donné des résultats similaires pour les deux types de textiles fonctionnalisés (TDV et EMC), il est régulièrement apparu que les textiles EMC non fonctionnalisés présentaient une forte activité anti-bactérienne initiale faussant ainsi l'évaluation des actifs anti-bactériens

susceptibles de leur être appliqués. Cette activité naturelle semble liée à la présence de silicone (présence plusieurs fois détectée par XPS par les partenaires LSA et Science et Surface), lequel provient probablement de la technique de fabrication de ces textiles. Les tests anti-bactériens ont donc essentiellement été réalisés sur des textiles TDV.

III.IV Conclusion

Ce chapitre résume succinctement les principes et protocoles des nombreuses méthodes de caractérisation mises en œuvre pour mener ce travail à bien. Nous montrerons dans les chapitres suivant comment, dans cette thèse, ces méthodes de caractérisations analytiques et fonctionnelles ont permit d'étudier et mettre aux point divers protocoles répondant à des objectifs du projet Actiprotex.

Références

1. Briggs, D. and Seah, M.P. *Practical surface analysis by auger and x-ray photoelectron spectrsocopy* (1983).
2. Herrmann, J.M., Tahiri, H., Ait-Ichou, Y., Lassaletta, G., et al. Appl. Catal. B, **13**, p. 219 (1997).
3. Herrmann, J.M. Catal. Tod., **53**, p. 115 (1999).
4. Iliev, V., Tomova, D., Bilyarska, L. and Tyuliev, G. J. Mol. Catal. A, **263**, p. 32 (2007).
5. Young, T. Philos.Trans.Soc., **95**, p. 65 (1805).
6. Wenzel, R.N. Ind. Eng. Chem., **28**, p. 988 (1936).
7. Cassie, A.B.D. and Baxter, S. Trans.Fraraday soc., **40**, p. 546 (1944).

Chapitre IV

Fonctionnalisation hydrophobe de supports textiles à base de coton par voie sol-gel non-fluorée

Sommaire

IV.I Introduction 81
IV.II Protocole d'élaboration 83
IV.III Aspects chimiques 84
IV.IV Aspects morphologiques 89
IV.V Evaluation de la mouillabilité 95
IV.V.1 Mouillabilité sur substrat de silicium 95
IV.V.2 Mouillabilité sur support textile 98
IV.VI Effets anti-bactériens 101
IV.VII Potentiel de notre protocole de fonctionnalisation : discussion 105
IV.VIII Accrochage sur textile 106
IV.VIII.1 Tests d'ultrasonification 106
IV.VIII.2 Tests d'abrasion 107
IV.IX Conclusion 109

IV.I Introduction

Comme nous l'avons indiqué en introduction de ce manuscrit, pour lutter efficacement contre les maladies d'origine bactérienne, il n'est pas toujours nécessaire de passer par une destruction des bactéries (activité antibactérienne) si l'on tient compte du fait que l'adhésion des bactéries à la surface des supports textiles est une des étapes clé dans la production des maladies par les bactéries pathogènes (voir chapitre I). Ainsi, l'inhibition de l'adhésion bactérienne peut découler d'une modification des propriétés de surface du support pour lequel les bactéries ont une affinité, i.e. modification du caractère hydrophile ou hydrophobe du support par adjonction d'un traitement de surface. Selon la littérature, l'adhésion bactérienne sur une surface dépend à la fois des propriétés hydrophiles/hydrophobes de la bactérie et de la surface concernée. Ces interactions hydrophiles/hydrophobes sont considérées comme étant les plus influentes dans la phase d'adhésion bactérienne initiale [1-4]. L'hydrophobie (hydrophilie) des bactéries varie suivant les espèces bactériennes et selon les souches d'une même espèce. Elle est influencée par le milieu environnant, l'âge de la bactérie, ainsi que par sa structure [2, 5]. Habituellement, les bactéries hydrophobes préfèrent des surfaces hydrophobes et les bactéries hydrophiles des surfaces hydrophiles [3, 6-7]. Il semble cependant que l'hydrophobie (hydrophilie) de la bactérie joue un rôle moindre dans l'adhésion par rapport à celui joué par l'hydrophobie (hydrophilie) du support [8].

Lorsqu'on ne recherche pas nécessairement une activité anti-bactérienne mais simplement un comportement bactériostatique des textiles, i.e. un retard contrôlé dans la croissance des bactéries à leur surface, ce retard peut donc découler de l'énergie de surface des textiles qui va conditionner l'adhésion des bactéries. Par exemple, un traitement hydrophobe sur des textiles à base de coton naturellement hydrophile, en réduisant suffisamment l'énergie de surface du coton à moins de 20 mN/m, va s'opposer à l'adhésion des bactéries hydrophiles [9]. Il a été reporté que cette fonction hydrophobe engendre une activité anti-bactérienne dite *passive* qui peut éventuellement entrer en synergie avec l'activité anti-bactérienne d'agents actifs [10].

La fonctionnalisation hydrophobe de textiles par voie sol-gel a déjà été proposée dans la littérature. Elle repose généralement sur l'utilisation d'alkoxydes hybrides organiques / inorganiques (HOI) à base de fluor [11-15]. En effet, les produits fluorés sont les additifs les plus utilisés pour des applications qui impliquent des supports à faible tension de surface, et ils sont particulièrement utilisés pour le finissage de supports textiles. Cependant, ces produits fluorés peuvent engendrer des risques pour la santé des êtres humains et l'environnement et sont de moins en moins recommandés dans l'industrie [12, 16-18]. C'est pour cela que des alternatives basées sur la chimie sol-gel ont été recherchées en utilisant, par exemple, des dérivés polysiloxane [12, 19]. Il a été aussi démontré que des HOI comprenant de longues chaînes carbonées (exemple des chaînes hexadecyle, C16), peuvent servir comme alternative à l'hydrophobisation à la place des alkoxydes fluorés [11-12, 17]. Cependant, il est connu que les hybrides alkoxydes contenant de longues chaînes organiques ont une faible réactivité sol-gel par poly-condensation [20-21]. Cette faible réactivité est due à l'encombrement stérique des longues chaînes organiques qui réduit les interactions chimiques entre les groupes alkoxydes réactifs par voie sol-gel. Ce manque de réactivité se traduit par un démouillage au cours des transformations sol-gel prenant place à la surface de substrats. Des procédures spécifiques souvent complexes doivent alors être mises au point pour activer les réactions sol-gel dans ces HOI. Quelques procédures sol-gel ont déjà été proposées dans la littérature afin de fonctionnaliser des supports textiles avec des HOI à base de groupements C16 [12, 17]. Ces procédures passent entre autre par l'ajout d'un alkoxyde pur de silicium dans le sol suivi de formulations et des protocoles expérimentaux spécifiques visant à activer la réactivité du sol mixte en promouvant des réactions d'hétéro-condensation entre l'alkoxyde pur et le HOI C16 (voir chapitre II).

Dans un travail antérieur mené au LMGP, il a également été montré que des nanoparticules de TiO_2 en solution liquide favorisent un attachement fort du précurseur tetraethyl orthosilicate (TEOS), même quand des sols TEOS peu réactifs sont formulés [22-23]. Les films composites en découlant ne démouillent pas des substrats de silicium alors qu'en l'absence de TiO_2, les même sols conduisent à un démouillage total lors des transformations sol-gel post dépôt. La contribution bénéfique des particules de TiO_2 est attribuée à leur forte réactivité de surface conduisant à des réactions d'hétéro-condensation avec les alkoxydes de silicium, i.e. la capacité des particules de TiO_2 à greffer le TEOS via

des liaisons de surface Ti-O-Si. Dans ce chapitre, nous étudions comment cette méthode de greffage peut être extrapolée à la fonctionnalisation hydrophobe de supports textiles via une méthode non-fluorée, i.e. en utilisant un protocole basé simplement sur la dilution d'un précurseur HOI C16 dans une suspension cristalline (CS) de TiO_2. Dans un premier temps, nous montrons comment la formulation du sol composite C16-TiO_2 influence la composition chimique des espèces déposées à la surface de substrats de silicium, pris comme supports modèles, ainsi que la morphologie et la mouillabilité des revêtements obtenus. Les résultats sont par la suite extrapolés à des supports textiles à base de coton et complétés par des tests anti-bactériens.

IV.II Protocole d'élaboration

Le protocole expérimental débute par la préparation sol-gel d'une CS de TiO_2 (voir chapitre II). Le trimethoxysilane hexadecyl (fourni par fluka) a été utilisé comme précurseur HOI à base de C16. Comme le montre la figure IV-1, ce précurseur est un methoxyde de silicium, où un groupement methoxy est substitué par un radical alkyl constitué d'une chaîne C-C à base de 16 atomes de carbones liée à l'atome de silicium. Les groupements methoxy résiduels peuvent éventuellement réagir par réactions sol-gel d'hétéro-condensation ou poly-condensation.

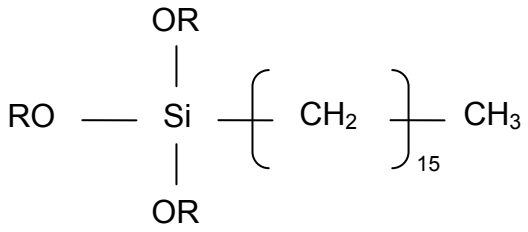


Figure IV-1 : *Structure chimique générique du précurseur C16 utilisé dans ce travail de thèse (OR représente un groupement méthoxy).*

Dans des conditions standard, le précurseur de C16 pur est simplement dilué dans la CS avec une concentration variable entre 0 et 0.7 M. Dans ces conditions, la concentration de TiO_2 dans le sol mixte ne subit qu'une légère variation due au faible effet de dilution induit par l'ajout du précurseur C16. Cette faible variation de concentration du TiO_2 ne sera pas prise en compte dans ce qui suit et les données expérimentales seront référencées à partir de la

concentration de C16 dans le sol mixte C16-TiO_2, i.e. les sols mixtes sont notés CTx, où x quantifie la concentration de C16 dans la solution. Les sols CT sont agités magnétiquement pendant 10 minutes et peuvent ensuite être utilisés pour un dépôt ou une imprégnation. Il est important de mentionner que la viscosité de ces sols augmente progressivement quand la concentration en C16 augmente dans la solution et, pour les plus fortes concentrations étudiées dans ce travail, nous avons observé que des sols CT très visqueux gélifient au bout de quelques jours de stockage (vieillissement). Comme cela sera montré dans le paragraphe IV-III, ces aspects rhéologiques ne peuvent pas être attribués à un mécanisme sol-gel en raison de la faible réactivité du précurseur C16. Ils traduisent probablement un enchevêtrement des longues chaînes alkyles pendant le vieillissement des sols induisant une espèce de gel physique de type « cireux ». Cette enchevêtrement est probablement favorisé par l'affinité mutuelle des longues chaînes alkyles hydrophobes [24]. Cependant, ce problème de gélification au cours du vieillissement n'a ici aucune incidence néfaste car, grâce à la stabilité dans le temps de la CS, les sols CT peuvent facilement être préparés juste avant imprégnation en utilisant une même CS stockée pendant une longue période.

Au final, les sols CT sont prêts à être déposés ou imprégnés sur des supports variés. Dans ce travail, des dépôts préliminaires ont été effectués par spin-coating sur silicium pour des caractérisations routinières, avant extrapolation des sols à des supports textiles coton/polyester TDV (3 x 6 cm^2). Pour vérifier l'homogénéité des imprégnations sur textile, des échantillons de 10 x 20 cm^2 ont également été testés ponctuellement.

IV.III Aspects chimiques

Des études préliminaires ont montré que, lorsque le précurseur C16 pur est déposé par spin-coating sur substrat de silicium, le film liquide qui en résulte démouille rapidement la surface du substrat. Les effets de démouillage sont encore plus accentués quand le précurseur C16 est dilué dans de l'éthanol absolu. Au dessous d'une concentration C16 dans l'éthanol d'environ 0.1 M, les gouttes liquides ne peuvent même plus être observées à la surface du substrat de silicium. Cela suggère que toutes les espèces du précurseur liquide sont éjectées du substrat par les forces centrifuges appliquées lors du dépôt par spin-coating. Ces observations confirment qu'il n'est pas possible de fonctionnaliser efficacement un substrat de silicium par utilisation d'un HOI C16 pur en raison d'une de réactivité sol-gel insuffisante.

Cet effet est probablement renforcé par un manque total d'affinité entre le précurseur C16 hydrophobe et la couche de silice native hydrophile naturellement présente à la surface des substrats de silicium. Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction de ce chapitre, la présence de particules de TiO_2 dans les sols CT est supposée modifier radicalement le comportement des espèces C16 via des réactions d'hétéro-condensation.

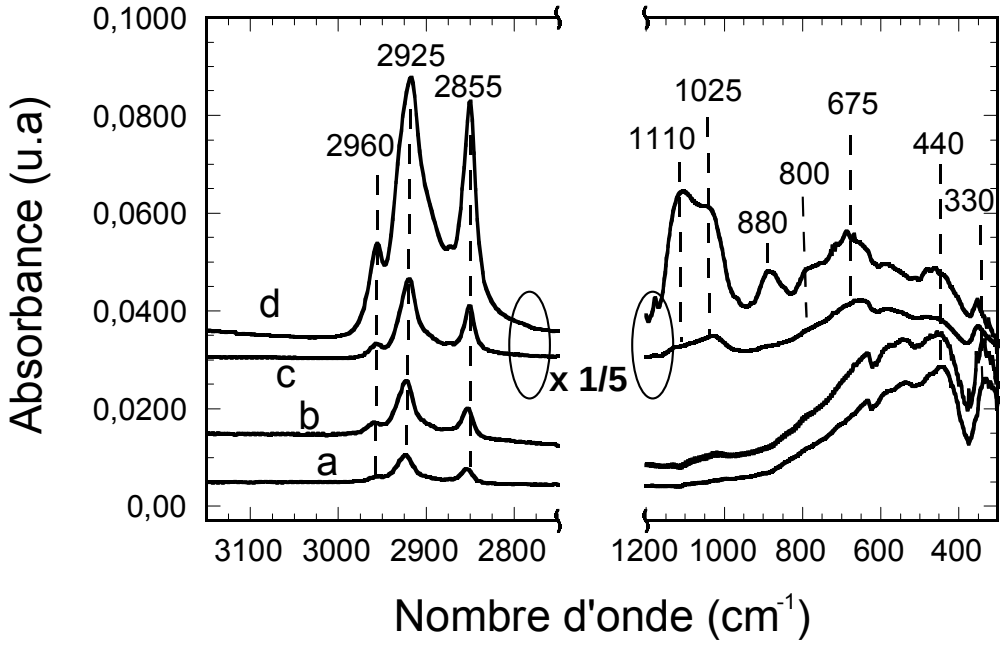


Figure IV-2 : *Spectres FTIR dans les grands (à gauche) et les faibles nombres d'onde (à droite) pour un substrat de silicium imprégné d'un sol CT avec une concentration C16 de 4.9 × 10^{-3} M (a), 1.3 × 10^{-2} M (b), 5.8 × 10^{-2} M (c), et 6.7 × 10^{-1} M (d). Les parties gauche et droite des spectres sont présentées avec une même échelle d'absorbance. L'absorbance est divisée par un facteur 5 dans les spectres des figures IV- 2c et d.*

Les figures IV-2a à d montrent les spectres FTIR de substrats de silicium imprégnés par des sols CT obtenus à différentes concentrations de C16. Deux gammes spectrales d'intérêt doivent être considérées dans cette étude [25]. Dans la gamme des grands nombres d'onde, deux bandes localisées à 2855 et 2925 cm^{-1} correspondent respectivement à des modes de vibration symétrique et asymétrique de groupements CH_2 et caractérisent des longues chaînes carbonées du précurseur C16. Une bande similaire observée à 2960 cm^{-1} est attribuée à des

bandes CH_3 correspondant à des bouts de chaînes C-C (liaisons terminales) du précurseur C16, et éventuellement à des groupements methoxy résiduels non-réagis de ce même précurseur. Dans la gamme des faibles nombres d'onde, deux bandes localisées à environ 330 et 440 cm^{-1}, ainsi qu'un large épaulement s'étendant du coté des grands nombres d'onde de la bande à 440 cm^{-1}, correspondent respectivement à deux modes de vibrations TO et une combinaison de modes LO des liaisons Ti-O-Ti constitutives des particules de TiO_2 [22]. Les spectres illustrés dans les figures IV-2a à d indiquent qu'une augmentation de la quantité de C16 dans toute la gamme de concentrations testée dans ce travail entraîne une forte croissance des bandes C-H (grands nombres d'onde) par comparaison avec les intensités des bandes de TiO_2. A titre d'exemple, la figure IV-3 montre que l'intensité de la bande principale CH_2 des espèces C16 (2925 cm^{-1}) augmente continûment avec la concentration de C16 dans la solution. Ainsi, les données des figures IV-2 et 3 montrent la possibilité de stabiliser une quantité contrôlée d'espèces C16 à la surface du substrat de silicium.

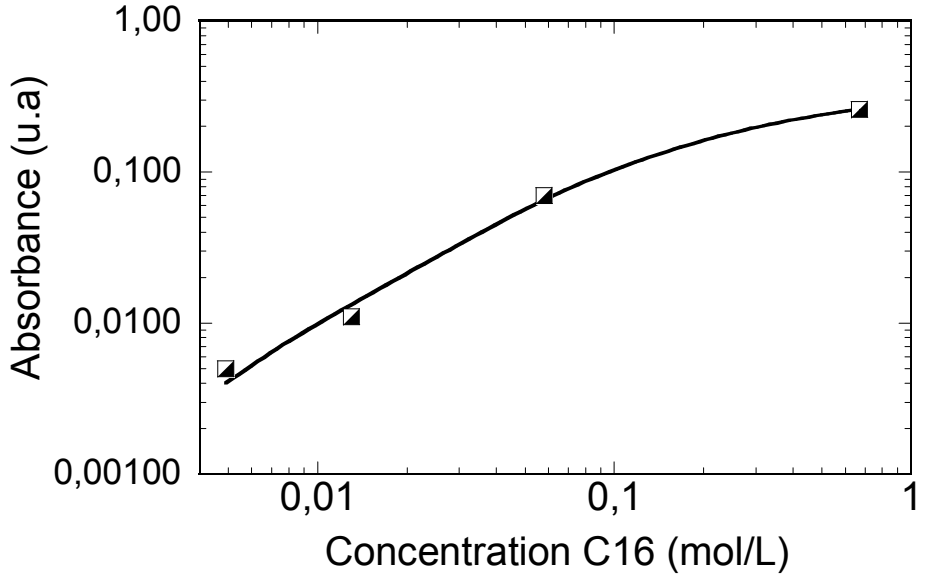


Figure IV-3 : *Influence de la concentration de C16 dans les sols CT sur l'absorbance de la bande CH_2 (2925 cm^{-1}) des espèces C16 dispersées à la surface des substrats de silicium.*

Rappelons que lorsque les espèces C16 sont diluées dans l'éthanol, au moins dans les concentrations illustrées dans les figures IV-2a à c mais en l'absence de TiO_2, elles démouillent totalement le substrat de silicium et aucun spectre ne peut être acquis dans ces conditions. Ainsi, les données illustrées dans les figures IV-2 et 3 suggèrent que les espèces

C16 sont stabilisées à la surface du substrat grâce à la présence des particules de TiO_2. Comme il a été mentionné en introduction, cette stabilisation découle de réactions d'hétéro-condensation [22-23]. Puisque les particules de TiO_2 de la CS sont diluées dans l'éthanol, des groupements ethoxy sont supposées être formées à leurs surfaces. En raison de la forte réactivité des alkoxydes de titane aux réactions d'hydrolyse [26], les groupements ethoxy peuvent ensuite réagir rapidement avec l'humidité atmosphérique pendant l'étape de séchage post-dépôt (évaporation du solvant) dans des conditions ambiantes, induisant des liaisons pendantes Ti-OH à la surface des particules de TiO_2. Finalement, ces liaisons très réactives peuvent participer à des réactions d'hétéro-condensation avec des groupements methoxy (hydrolysés ou pas) du précurseur C16, ce qui conduit à la formation de liaisons pontantes Ti-O-Si à la surface de la particule de TiO_2. Une bande IR à environ 950 cm^{-1} est usuellement attribuées à de telles liaisons lorsque l'hétéro-condensation favorise la formation de chaînes polymériques Ti-O-Si, i.e. où les ions titane et silicium sont distribués à l'échelle moléculaire dans une coordination quadruple [25-28]. Toutefois, cette bande n'est pas observée dans la figure IV-2. Cela indique que des chaînes polymériques ne peuvent pas être formées dans les conditions présentes et les liaisons Ti-O-Si ne peuvent être localisées qu'à la surface des particules de TiO_2, une situation où les ions titane existent dans une coordination sextuple. Pour une telle coordination, une bande localisée à environ 665 cm^{-1} a été antérieurement attribuée à des liaisons Ti-O-Si formées à des interfaces granulaires TiO_2-SiO_2 [28]. Les spectres des figures IV-2c et d montrent que, quand la concentration de C16 augmente dans la solution, i.e. la quantité des groupements methoxy susceptibles de réagir à la surface des particules de TiO_2 augmente, une bande semble croître vers 675 cm^{-1}. Cette croissance engendre une déformation progressive de l'épaulement correspondant aux modes LO des liaisons Ti-O-Ti. Cette bande traduit probablement des liaisons Ti-O-Si à la surface des particules TiO_2 et donc la formation de particules composites TiO_2-C16, i.e. le dépôt à la surface du substrat de silicium de particules de TiO_2 greffées par des groupements C16 hydrophobes.

Comme mentionné précédemment, des effets d'encombrement stérique sont supposés affecter le développement de chaînes Si-O-Si par des réactions de poly-condensation impliquant les groupements methoxy du précurseur C16. Les chaînes Si-O-Si résultant de telles réactions sont usuellement traduites par une bande IR intense à environ 1080 cm^{-1} (avec un épaulement à environ 1200 cm^{-1}), et deux bandes plus faibles à 800 cm^{-1} et 450 cm^{-1},

respectivement attribuées aux modes de vibration TO3 (LO3), TO2 et TO1 des liaisons Si-O-Si [29]. Comme illustré dans les figures IV-2c et d, une bande de très faible intensité semble croître à 800 cm^{-1} sur l'épaulement large correspondant aux modes LO des liaisons Ti-O-Ti. Elle peut être attribuée au mode de vibration TO2 de chaînes Si-O-Si. Le mode TO1 associé peut éventuellement contribuer à un faible élargissement de la bande Ti-O-Ti localisée à 440 cm^{-1}. Les modes correspondants TO3 et LO3 des chaînes Si-O-Si sont peut-être présents dans les spectres des figures IV-2c et d, mais seraient recouverts par des bandes additionnelles plus intenses discutées ci-après. Dans tous les cas, la très faible intensité des bandes Si-O-Si confirme qu'aucun développement significatif de chaînes Si-O-Si ne peut être obtenu dans les conditions présentes. La figure IV-2d indique également la présence d'une bande localisée à 880 cm^{-1}. Cette bande n'a pas été indexée mais elle est aussi observée dans le spectre du précurseur C16 pur (non illustré ici) [25]. Toutes ces observations renforcent la conclusion que les groupements methoxy, qui n'ont pas réagi par réactions d'hétéro-condensation, peuvent difficilement être consommés via des réactions de poly-condensation aboutissant à des liaisons Si-O-Si. Les figures IV-2c et d montrent également que l'augmentation de la concentration en C16 dans la solution favorise l'apparition et la croissance de bandes additionnelles à 1110 et 1025 cm^{-1}. Ces bandes n'apparaissent pas dans le spectre du précurseur C16 pur. Selon différents auteurs, nous pensons pouvoir les attribuer à des espèces cycliques Si-O-Si [30-32]. Alors que les groupements methoxy peuvent difficilement développer des chaînes Si-O-Si, des groupements adjacents d'une même molécule C16, ou bien des groupements constitutifs de molécules voisines, peuvent localement participer à des réactions de condensation conduisant à la formation d'espèces cycliques Si-O-Si. Il faut noter que les bandes à 1110 et 1025 cm^{-1} ne décrivent pas nécessairement des espèces cycliques de nature similaire. Elles peuvent traduire des espèces cycliques contenant différents nombres d'atomes de silicium [32]. Leur intensité peut être aussi modifiée par la contribution de bandes voisines correspondant à des groupes alkoxy non-réagis. Des analyses plus précises de ces bandes débordent le cadre de ce travail.

En résumé, les études FTIR montrent que i) l'augmentation de la concentration de C16 dans les sols CT induit une augmentation de la quantité des espèces C16 présentes à la surface du substrat, et ii) une partie majeure de ces espèces est greffée chimiquement via des réactions d'hétéro-condensation conduisant à la formation de particules composite TiO_2-C16. Le greffage des espèces C16 sur des particules de TiO_2 se produit probablement durant l'étape de

séchage post-dépôt. Cependant, comme discuté précédemment pour expliquer des aspects rhéologiques du sol, nous ne pouvons pas exclure non plus d'autres mécanismes n'impliquant pas de greffage chimique, i.e. ne pouvant pas être mis en évidence par les études FTIR. En d'autres termes, durant l'étape post-dépôt d'évaporation du solvant, les longues chaînes alkyles constitutives d'espèces C16 présentes en excès peuvent s'enchevêtrer en conduisant à un revêtement de type cireux. Ce mécanisme a d'autant plus de chance de prendre place que la concentration en C16 dans les sols CT est élevée. Ces aspects sont discutés dans ce qui suit.

IV.IV Aspects morphologiques

Des études morphologiques préliminaires ont été menées sur des substrats de silicium revêtus des sols CT. Il est important de noter que les aspects morphologiques décrits dans ce qui suit sont représentatifs de toute la surface du substrat. Comme expliqué dans le chapitre II, un dépôt de CS pure sur substrat de silicium donne des films continus de TiO_2 avec une bonne homogénéité et qualité optique. La figure IV-4a montre une image AFM d'un tel film. Elle décrit la morphologie typiquement lisse et continue des films TiO_2 dérivés de la CS. Les estimations de la rugosité dérivée des images AFM de ce film indiquent une valeur RMS très homogène et faible d'environ 2-3 nm. L'addition des espèces C16 dans la CS provoque un changement morphologique significatif, lequel peut être décrit en distinguant deux gammes distinctes de concentration en C16.

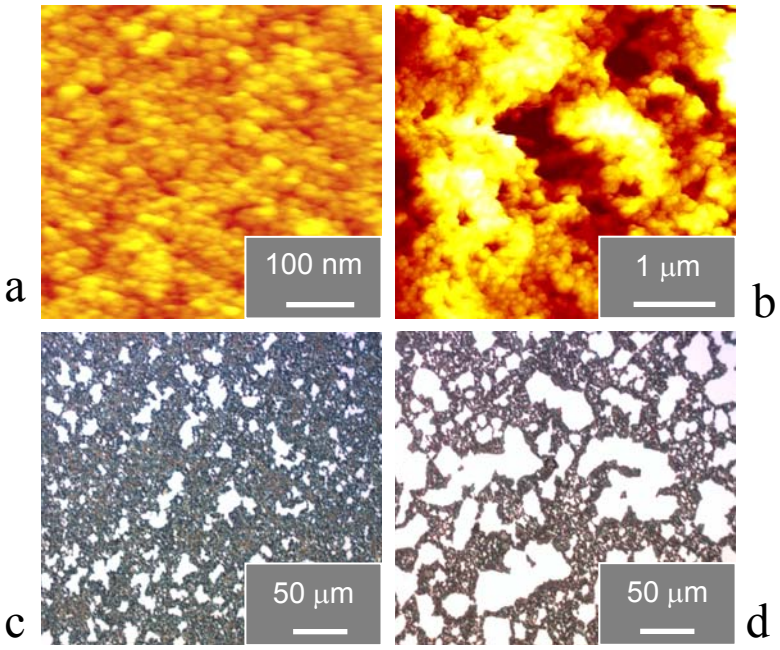


Figure IV-4 : *Images AFM d'un substrat de silicium imprégné à partir d'une CS TiO_2 pure (a) et d'un sol CT0.026 M (b), et micrographies optiques d'un substrat de silicium imprégné d'un sol CT0.0074 (c) et d'un sol CT0.026 (d).*

Tout d'abord, pour une concentration en C16 égale à 0.03 M ou moins, les micrographies optiques des figures IV-4c et d montrent que, contrairement à un film de TiO_2 dérivé de la CS pure, la présence des espèces C16 conduit à des dépôts discontinus de type "dentelle". Des zones couvertes du substrat coexistent avec des zones dénudées. Chaque type de zone a une dimension caractéristique de quelques dizaines de microns. Les dimensions des zones dénudées semblent augmenter avec la concentration de C16 dans les sols CT. Les aspects morphologiques illustrés dans ces images indiquent probablement des effets partiels de démouillage favorisés par les forces capillaires qui se développent pendant l'étape de séchage post-dépôt.

Dans des protocoles sol-gel traditionnels utilisant des alkoxydes suffisamment réactifs, la formation de liaisons chimiques fortes via des réactions efficaces de poly-condensation contrecarre les forces capillaires et empêche le démouillage. Puisque les alkoxydes C16 greffés sur les particules de TiO_2 ne peuvent pas participer efficacement à des réactions de poly-condensation, les effets de démouillage ne peuvent pas être évités totalement dans nos

conditions de travail. Cependant, les micrographies présentées dans les figures IV-4c et d montrent que, pour une concentration de C16 de 0.03 M ou moins, les zones couvertes restent plutôt uniformément distribuées à la surface du substrat. Rappelons que, en l'absence des particules de TiO_2, les espèces C16 testées dans des conditions de dilution similaires démouillent complètement les substrats. Nous concluons donc que les particules composites de TiO_2-C16 peuvent être stabilisées à la surface du substrat selon des mécanismes similaires à ceux impliqués dans le cas de films de CS pure. Pendant l'étape d'évaporation du solvant post-dépôt, les liaisons pendantes Ti-OH formées à la surface des particules TiO_2 réagissent probablement par hétéro-condensation avec les liaisons pendantes Si-OH de la couche de silice naturellement présente à la surface du substrat de silicium. Ces réactions peuvent ainsi entrer en compétition avec les réactions d'hétéro-condensation impliquées dans le greffage des espèces C16 à la surface des particules de TiO_2. L'image AFM de la figure IV-4b indique aussi que, dans ces conditions, les zones revêtues de particules composites TiO_2-C16 présentent une morphologie spongieuse avec des cavités de tailles variables allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres (voir les régions sombres dans cette image). Les analyses de profils faites à partir de cette image AFM indiquent que ces cavités présentent des profondeurs variables, qui peuvent atteindre 300 nm ou plus. De plus, les mesures de rugosité réalisées en plusieurs points de ce type d'échantillon indiquent une rugosité multi-échelle avec une valeur RMS variable entre moins de 20 nm et plus de 100 nm. Nous ne pouvons pas exclure que ce type d'échantillon présente même une rugosité micro-métrique plus élevée, mais une telle échelle dépasse les capacités de détection de l'AFM utilisé dans ce travail.

L'augmentation de la quantité de C16 au delà d'une concentration de 0.03 M entraîne des changements morphologiques supplémentaires. Cela est illustré dans la figure IV-5a pour un dépôt CT0.3M. Cette figure montre des zones dénudées larges coexistant avec des zones couvertes par des dépôts continus de dimension similaire. Comparé avec l'échantillon illustré dans la figure IV-5b, les études AFM montrent que ces zones revêtues ont une rugosité plus faible et plus homogène, avec des valeurs RMS variables entre 2 et 10 nm. Cet aspect peut éventuellement décrire la stabilisation des espèces C16 en excès via les mécanismes d'enchevêtrement mentionnés ci-dessus. En d'autres termes, en augmentant la concentration de C16 dans la solution, le revêtement sur substrat de silicium évolue depuis un aspect "dentelle" impliquant essentiellement la fixation des espèce C16 par réactions d'hétéro-

condensation à la surface des particules de TiO_2, jusqu'à un revêtement plus lisse de type cireux, impliquant des espèces C16 en excès non fixées chimiquement, i.e. un mécanisme d'enchevêtrement des chaînes C16.

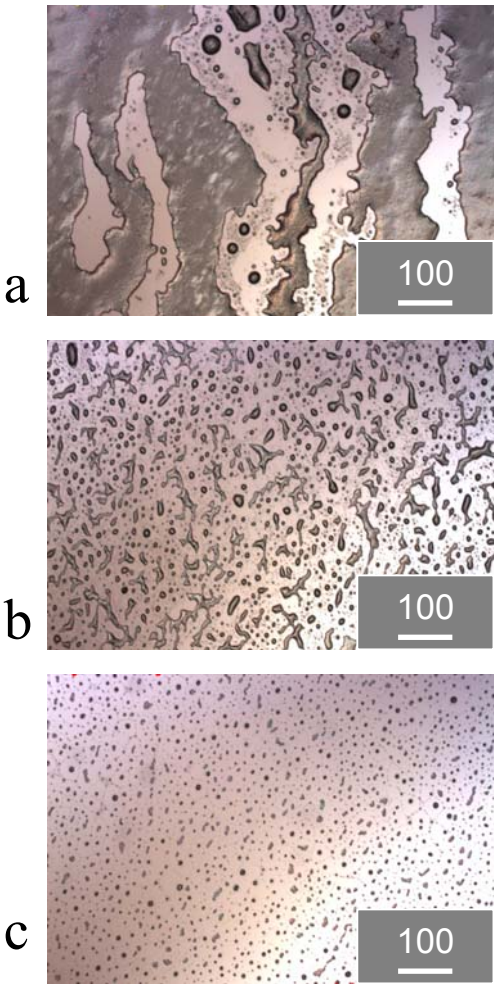


Figure IV-5 : *Micrographies optiques d'un substrat de silicium imprégné d'un sol CT0.3, avant (a) et après dilution dans l'éthanol par un facteur 2 (b) et 6 (c).*

Nous avons également observé qu'au delà d'une concentration en C16 de 0.3 M, les zones localement revêtues sont présentes sous la forme de pâte épaisse, qui délamine du substrat (non illustré ici). Cette observation est probablement liée aux aspects rhéologiques mentionnés dans le protocole d'élaboration de ce chapitre, i.e. la viscosité importante des sols CT fortement concentrés en espèces C16. Les effets de viscosité sont supposés contrecarrer les effets de démouillage, mais la présence d'une quantité excessive de C16 ne permettrait plus une adhésion suffisante du dépôt cireux sur le substrat. Des effets de contraintes

capillaires intervenant pendant l'étape de séchage post-dépôt peuvent alors conduire à la délamination. Les figures IV-5b et c montrent les micrographies de substrats de silicium revêtus d'un sol CT0.3 dilué dans de l'éthanol respectivement par un facteur 2 et 6 avant dépôt. Ces figures montrent que la dilution conduit à des dépôts sous forme d'îlots, où les espèces déposées apparaissent distribuées uniformément à la surface du substrat. Ces figures indiquent aussi que l'augmentation du facteur de dilution dans l'éthanol améliore la distribution de surface et l'homogénéité en taille et forme des espèces C16 imprégnées. Après dilution par un facteur 6, ces espèces présentent une forme globalement circulaire avec un diamètre maximal d'environ 20 micromètres et une distance de séparation d'un ordre de grandeur similaire. Notons que la dilution du sol CT0.3 induit une forte réduction de sa viscosité. Ainsi, les effets de viscosité ne peuvent plus neutraliser les effets de démouillage, ce qui conduit à un dépôt sous forme d'îlots. Cependant, il est important de rappeler encore une fois que, dans les conditions de dilution illustrées dans la figure IV-5c, aucune espèce C16 ne peut être fixée sur un substrat de silicium en l'absence de particules de TiO_2 en raison d'un démouillage total su sol. Cette remarque implique que, même en présence d'un excès de C16, les particules de TiO_2 jouent un rôle favorable dans la stabilisation homogène des espèces C16 à la surface du substrat.

Des études MEB-FEG à pression contrôlée ont été réalisées sur des supports textiles imprégnés d'un sol CT0.3 dilué à différentes concentrations dans l'éthanol. En raison de sa forte viscosité, le sol CT non dilué ne peut pas être correctement imprégné à travers les fibres textiles en utilisant notre méthode d'imprégnation par pad-coating. Aussi, aucune tentative supplémentaire n'a été réalisée en utilisant ce type de sol. Les figures IV-6a à c montrent des images de fibres de coton nues ou imprégnées d'un sol CT0.3 dilué par un facteur 2 ou 6. Comme mentionné précédemment, ces dilutions induisent des réductions significatives dans les viscosités des sols, lesquelles s'avèrent compatibles avec une imprégnation contrôlée du textile. L'insert de la figure IV-6a montre une image MEB-FEG à faible grossissement d'un échantillon de textile nu. Dans cet insert, deux types de fibres peuvent être appréciées. Des fibres plutôt fines, lisses et linéaires, correspondent à une composante synthétique en polyester (voir la flèche en pointillé), alors que des fibres plus larges et distordues correspondent à une composante naturelle en coton (voir la flèche en continu). Comme illustré dans la figure IV-6a, les fibres de coton présentent une structure rugueuse caractéristique.

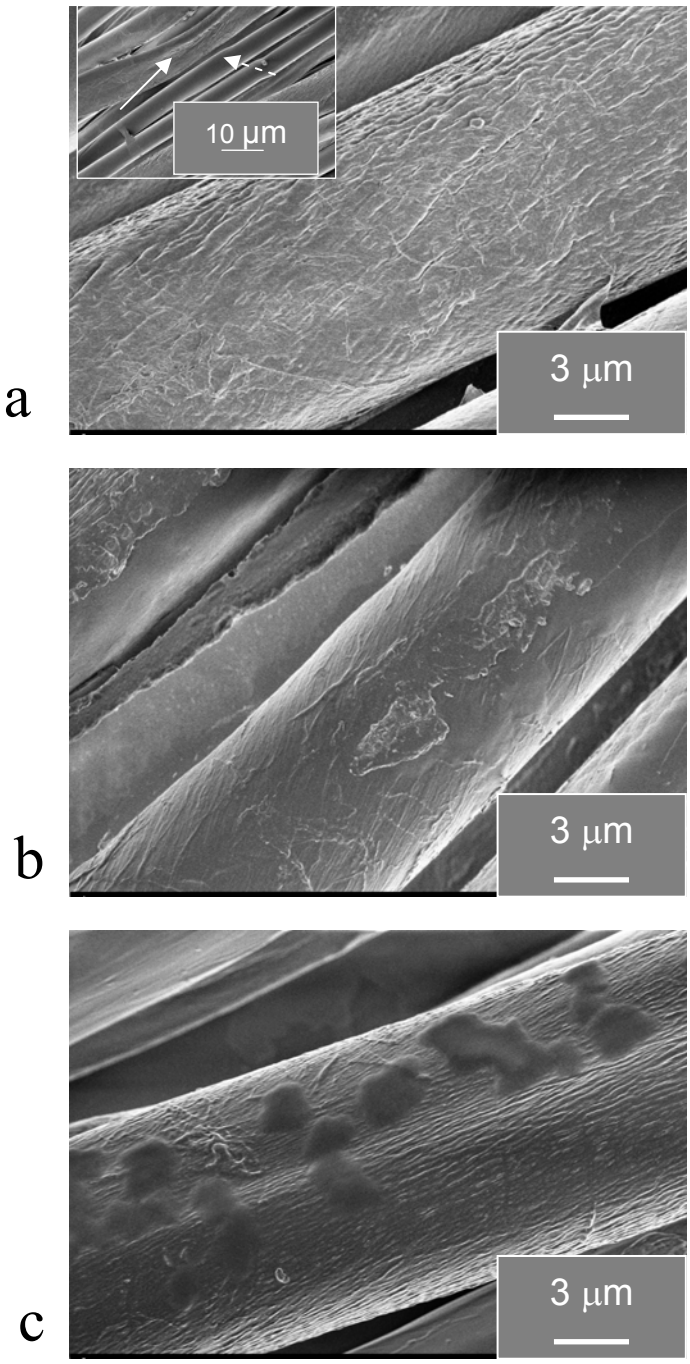


Figure IV-6 : *Images MEB-FEG d'une fibre de coton nue (a) et de fibres de coton imprégnées d'un sol CT0.3 dilué dans l'éthanol par un facteur 2 (b) et 6 (c). L'insert de la figure IV-6a montre une image MEB-FEG à faible grossissement d'un textile nu, qui inclut une fibre naturelle de coton (flèche en ligne continue) et une fibre synthétique de polyester (flèche en pointillé).*

Aucun changement morphologique n'a pu être observé sur les fibres de polyester après imprégnation des sols. Nous verrons au chapitre suivant que les NPs de TiO_2 imprègnent préférentiellement les fibres de coton. Il en va peut-être de même pour nos sols CT. Aussi, dans cette partie, nous nous focalisons seulement sur les fibres de coton qui constituent en fait la composante majoritaire de nos textiles. Les aspects morphologiques illustrés dans les figures IV-6b et c pour ces fibres sont en bon accord avec ceux illustrés dans les figures IV-5b et c pour des substrats de silicium imprégnés avec des sols de compositions identiques. L'image MEB-FEG illustrée dans la figure IV-6b montre que l'imprégnation à partir du sol dilué par un facteur 2 induit une atténuation significative de la rugosité de la fibre naturelle de coton dans toute la zone illustrée dans cette image. Cette caractéristique, observée sur différentes fibres, montre que les espèces C16-TiO_2 revêtent uniformément des zones relativement larges des fibres de coton. À l'inverse, la figure IV-6c montre qu'une dilution supplémentaire du sol CT conduit à une distribution sous forme d'îlots des espèces C16 imprégnées sur les fibres de coton, ce qui corrèle la distribution illustrée dans la figure IV-5c sur un substrat de silicium imprégné à partir d'un même sol CT. Dans ce cas, les zones fibreuses revêtues de C16 présentent une taille micrométrique et sont distribuées de façon homogène à la surface de la fibre. Cette distribution caractéristique a également été observée sur différentes fibres.

IV.V Evaluation de la mouillabilité

IV.V.1 Mouillabilité sur substrat de silicium

Les angles de contact ont été préliminairement mesurés sur des substrats de silicium sur lesquels nous avons déposé des sols CT de concentrations C16 variables. Ici encore, il est important de noter que toutes les valeurs reportées dans ce qui suit sont représentatives de la totalité de la surface du substrat. La figure IV-7a montre que les valeurs de l'angle de contact suivent un comportement bi-régime. Comme déjà reporté dans des articles précédents [22-23], les films de TiO_2 pure présentent un caractère hydrophile marqué, avec des angles de contact de l'eau compris entre 10 et 20°. L'augmentation de la concentration de C16 dans le sol CT induit une augmentation rapide de l'angle de contact. Les substrats imprégnés par des sols de concentration en C16 supérieure ou égale à 0.015 M présentent un caractère

hydrophobe, i.e. un angle de contact de l'eau supérieur à 90°. L'angle de contact atteint une valeur maximale pour un dépôt de CT0.026. Cependant, comme cela sera discuté ci-dessous, ces conditions engendrent des valeurs plutôt dispersées de l'angle de contact qui varie entre 115 et 140°.

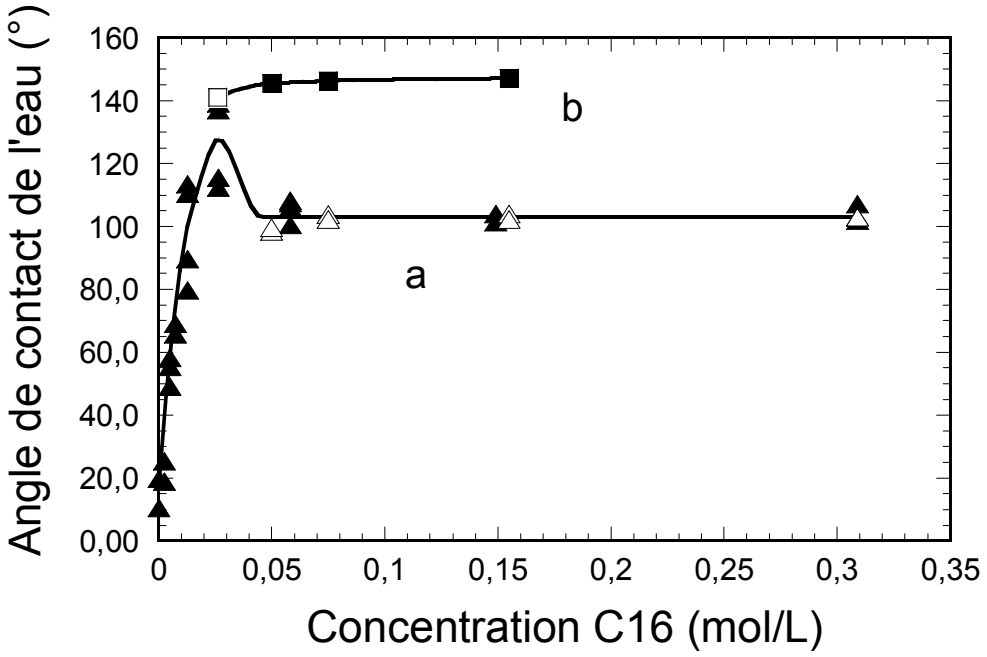


Figure IV-7 : *Angles de contact de l'eau mesurés sur des substrats de silicium imprégnés de sols CT de concentrations C16 variables (▲) et d'un sol CT0.3 dilué dans de l'éthanol à des concentrations variables (Δ) (a), et mesurés sur des textiles imprégnés d'un sol CT0.026 (□) et d' un sol CT0.3 dilué dans l'éthanol à des concentrations variables (■) (b). Comme expliqué dans le chapitre III, les datas correspondent à des moyennes de 4 mesures réalisées à différents endroits des échantillons étudiés. Les lignes sont tracées juste pour guider l'œil.*

Une augmentation supplémentaire de la concentration en C16 conduit à une diminution rapide de l'angle de contact et, au-delà d'une concentration de 0.05 M, l'angle de contact atteint un plateau avec une valeur constante d'environ 100°. Dans ce second régime, les valeurs de l'angle de contact sont très reproductibles. Cette valeur de 100° a même été mesurée pour des concentrations de C16 plus importantes que 0.3 M (non illustré ici) mais, comme mentionné auparavant, les espèces C16 n'adhèrent pas à la surface du substrat dans ces conditions. Nous avons aussi mesuré des angles de contact similaires, i.e. proche de 100°, sur des substrats de silicium imprégnés de sol CT0.3 dilué dans l'éthanol par un facteur allant

de 2 à 6 (figure IV-7a). Toutes ces observations indiquent que les espèces C16 peuvent induire, dans une certaine mesure, une fonctionnalisation hydrophobe à la surface d'un substrat plan tel que le silicium.

Il est important de noter qu'un angle de contact de 100° est mesuré dans des conditions où, comme il a été discuté dans la section précédente et montré comme exemple dans la figure IV-5, les zones du substrat revêtues par des espèces C16 présentent une morphologie plutôt lisse et homogène, i.e. l'absence d'une forte rugosité de surface qui peut éventuellement influencer les comportements de mouillabilité. Un angle de contact de l'eau d'environ 100° a été aussi reporté précédemment dans notre groupe [25] et par d'autres auteurs [12, 18] dans le cas de substrats plans de silicium ou de verre imprégnés par des espèces C16, i.e. dans des conditions où la morphologie de surface du substrat ne peut pas non plus influencer la mouillabilité de surface. On peut en conclure que la valeur de 100° décrit un comportement hydrophobe intrinsèque des espèces C16. Cependant, les propriétés morphologiques, comme la rugosité et la porosité de la surface, peuvent fortement augmenter l'angle de contact de l'eau d'une surface naturellement hydrophobe. Comme expliqué au chapitre III, différents modèles théoriques rendent compte de cet effet [14, 19, 25]. Par exemple, Ming et co-workers ont montré qu'une rugosité bi-modale (micro-métrique et nano-métrique) induite par des particules de silicium élaborées spécifiquement, en association avec une fonctionnalisation hydrophobe induite par des dérivés polysiloxane, engendre un caractère hydrophobe marqué avec un angle de contact de 165° après dépôt sur un substrat plan [33]. La figure IV-7a montre que, dans nos conditions actuelles, un angle de contact allant jusqu'à 140° peut être atteint sur un substrat plan de silicium pour une concentration de C16 d'environ 0.026 M. Pour autant que nous soyons informés, cette valeur n'a jamais été reportée auparavant dans le cas de supports plans fonctionnalisés avec des espèces C16. Il est probable que ce caractère hydrophobe marqué résulte de la rugosité multi-échelle illustrée dans la figure IV-4b. Cependant, la figure IV-7a montre que l'angle de contact mesuré dans ces conditions présente des valeurs assez dispersées. Cela indique probablement que le caractère hydrophobe marqué résultant de ces propriétés morphologiques spécifiques repose sur des conditions expérimentales critiques, ce qui nécessiterait des optimisations supplémentaires.

IV.V.2 Mouillabilité sur support textile

Quelques travaux récents montrent que, dans des conditions expérimentales identiques, la fonctionnalisation hydrophobe de textiles à base de coton entraîne une augmentation de l'angle de contact de l'eau en comparaison de ce qui est mesuré sur un substrat plan [12, 16]. Cela est attribué à la rugosité de la fibre de coton qui réagit en synergie avec le traitement hydrophobe. Ainsi, les articles qui traitent de la fonctionnalisation hydrophobe par voie sol-gel de textiles majoritairement en coton reportent généralement des valeurs élevées de l'angle de contact de l'eau [12-13, 15-19]. Dans ce travail, nous avons donc évalué en quoi l'hydrophobie induite sur des supports plans selon notre protocole de greffage de C16 pouvait être extrapolée à, ou renforcée sur, des supports textiles. Nous avons observé que l'eau imprègne instantanément des supports textiles à base de coton non fonctionnalisés en raison de la structure poreuse de ces textiles et du caractère hydrophile des fibres cellulosiques de coton. Un comportement similaire est observé sur un textile fonctionnalisé avec une faible quantité de C16, i.e. dans des conditions où la quantité de C16 n'est pas suffisante pour induire un caractère hydrophobe sur substrat de silicium (figure IV-7a). Par contre, l'eau n'imprègne pas les textiles fonctionnalisés par un sol CT de concentration en C16 supérieure ou égale à 0.015M, i.e. dans des conditions entraînant un caractère hydrophobe sur silicium (figure IV-7a). L'angle de contact de l'eau a donc été mesuré sur des textiles imprégnés de tels sols.

Rappelons que, dans le cas de supports textiles, la mesure repose sur une méthode d'analyse de profil de goutte par double fitting (figure IV-8). Cette méthode a été utilisée car l'enchevêtrement des fibres au pied des gouttes ne permet pas une détermination aisée de l'interface textile/goutte. Notons également que, comme cela est illustré sur les figures IV-9a à c, le volume de goutte déposée sur textile influence la mesure d'angle de contact. Dans ce travail, nous avons réalisé nos mesures sur textile avec un volume de 2 µl. En effet, une augmentation du volume d'eau permet de réduire les incertitudes liées à l'enchevêtrement des fibres au pied de la goutte (figure IV-9a et b) mais un volume trop important conduit à un aplatissement de la goutte (figure IV-9c), probablement en raison d'effets combinés de capillarité et de gravité.

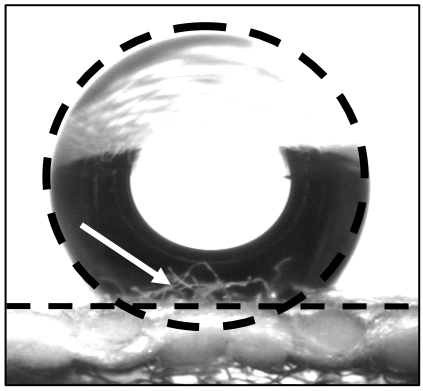


Figure IV-8: *Profil typique d'une goutte d'eau déposée sur un textile hydrophobisé et rappel de la méthode par double fitting utilisée pour mesurer l'angle de contact de l'eau sur textile. La flèche indique l'enchevêtrement des fibres de coton au pied de la goutte.*

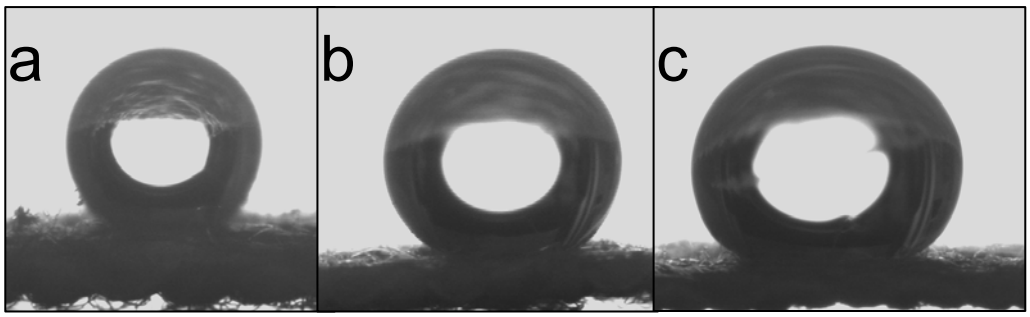


Figure IV-9 : *Profils typiques de gouttes d'eau de volume variable (0.5 µl (a), 2 µl (b) et 5 µl (c)) déposées sur un textile hydrophobisé.*

Un angle de contact de l'eau de 140° a été mesuré de façon reproductible sur un textile imprégné du sol CT0.026 (figure IV-7b), i.e. dans des conditions entraînant un caractère hydrophobe maximal sur silicium (figure IV-7a). Cette reproductibilité sur textile suggère que, contrairement à ce qui est observé sur des substrats de silicium imprégnés d'un sol identique, les effets de morphologie entrant en synergie avec la fonctionnalisation hydrophobe sont plus probablement induits par la rugosité des fibres plutôt que celle des espèces imprégnées. Cependant, dans de telles conditions d'imprégnation, nous avons aussi observé un raidissement important des supports textiles qui peut éventuellement résulter d'une trop grande quantité de matière imprégné ainsi que de la morphologie obtenue dans ces conditions

(voir paragraphe IV.IV). Ce raidissement n'est généralement pas acceptable pour la plupart des applications textiles.

De nouvelles mesures de mouillabilité ont été effectuées sur des supports textiles imprégnés d'un sol CT0.3. Comme mentionné précédemment, les supports textiles ne peuvent pas être imprégnés directement à partir d'un tel sol, mais une post-dilution du sol a permis une imprégnation efficace du textile. La figure IV-7b montre qu'une dilution par un facteur 2 à 6 confirme non seulement le caractère hydrophobe marqué déjà observé sur des textiles imprégnés d'un sol CT0.026, mais induit même une certaine augmentation de ce caractère. En effet, un angle de contact de 145° a été mesuré de façon reproductible pour les trois dilutions illustrées dans la figure IV-7b. Cette valeur reproductible confirme la possibilité d'induire efficacement un fort caractère hydrophobe sur un textile à base de coton en utilisant notre protocole de fonctionnalisation non-fluoré. De plus, les valeurs de l'angle de contact mesurées sur textile dans de telles conditions sont très reproductibles, puisque la dispersion de ces valeurs est inférieure à ± 4% pour un même échantillon de dimension 10 x 20 cm^2 testés dans différentes zones et pour différents échantillons imprégnés. L'angle de 145° correspond aux meilleures valeurs d'angle de contact de l'eau reportées dans la littérature pour des textiles à base de coton et fonctionnalisés par des espèces C16 via des méthodes sol-gel [12, 16-17]. Des valeurs significativement plus élevées, dans la gamme 155-168°, ont été reportées par d'autres auteurs utilisant des méthodes sol-gel alternatives [14-15, 19]. Mais, dans ces travaux, la fonctionnalisation des textiles à base de coton a été réalisée en utilisant des précurseurs fluorés.

Dans les conditions illustrées dans la figure IV-6b, i.e. après dilution du sol CT0.3 par un facteur 2, le caractère hydrophobe marqué est de nouveau accompagné par un certain raidissement indésirable des supports textiles, ce qui indique encore probablement une quantité excessive de la matière imprégnée. Par contre, une dilution de ce sol par un facteur 6 nous a permis de préserver totalement le toucher doux et lisse du textile non traité, ainsi que son aspect visuel, tout en conservant toujours un caractère hydrophobe marqué. Il est important de noter que, dans la littérature sol-gel dédiée à la fonctionnalisation hydrophobe des supports textiles, les auteurs discutent rarement le raidissement ou autres conséquences indésirables du traitement appliqué. Le toucher doux et souple des textiles fonctionnalisés avec un sol CT0.3 dilué par un facteur 6 découle probablement d'une quantité réduite de la

matière imprégnée ainsi que de la morphologie typique sous forme d'îlots illustrée dans la figure IV-6c. Enfin, tous les textiles imprégnés par des sols CT0.3 dilués dans l'éthanol montrent une déperlance marquée de l'eau, ce qui appuie leur caractère fortement hydrophobe. Un angle de roulement de seulement 20° est mesuré sur toute la surface imprégnée de tels échantillons (non illustré ici). Une même valeur d'angle de roulement a été aussi reportée par d'autres, mais pour des textiles fonctionnalisés en utilisant une méthode sol-gel à base de précurseurs fluorés [15, 19].

L'ensemble de ces résultats démontre donc la possibilité d'induire par voie sol-gel une fonction hydrophobe sur textile hydrophile, dont peut par exemple découler une imperméabilisation de ce type de textile, ceci sans passer par des agents fluorés. L'imperméabilisation des textiles n'est pas une fonction nécessairement recherchée dans les applications visées dans le projet Actiprotex mais l'hydrophobisation des textiles à base de coton peut également influencer les propriétés anti-bactériennes. Cette influence est analysée dans ce qui suit.

IV.VI Effets anti-bactériens

Les textiles imprégnés de sol CT0.3 dilué dans l'éthanol par un facteur 2 et 6 ont été sélectionnés pour des tests antibactériens selon la méthode de transfert (voir chapitre III). Les tests ont pour but d'évaluer la cinétique et l'activité anti-bactériennes de ces textiles hydrophobes sur la souche *Listeria innocua* retenue comme bactérie modèle. Rappelons que la cinétique anti-bactérienne est évaluée par le tracé de Log (UFC/g) en fonction du temps d'incubation des bactéries sur les textiles fonctionnalisés ou non. Les évaluations correspondantes sont illustrées dans la figure IV-11.

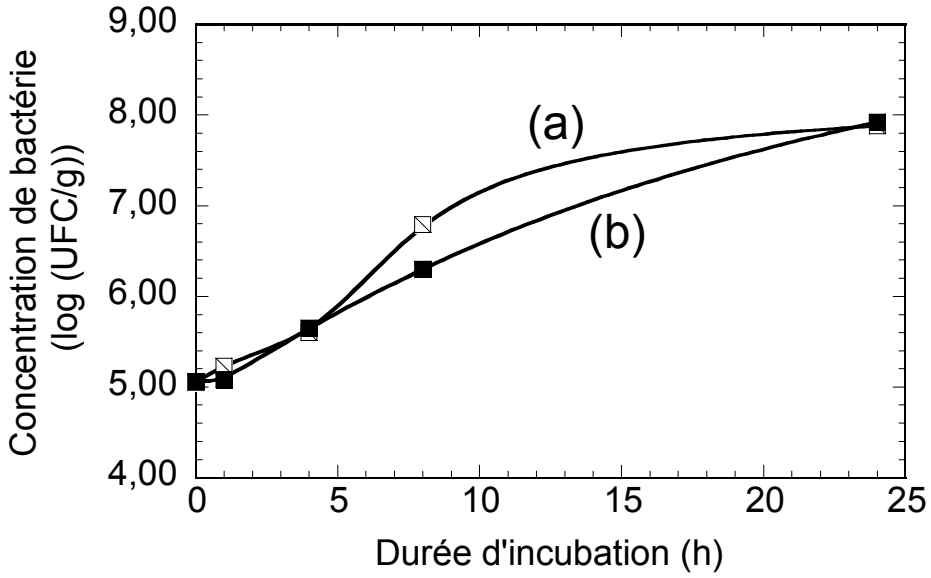


Figure IV-10: *Cinétiques d'évolution bactérienne sur textile contrôle (a) et textile fonctionnalisé par une suspension de TiO_2 avec une concentration dans l'éthanol de 2.4 × 10^{-3}M (b).*

Des tests préliminaires indiquent tout d'abord que le textile contrôle (non fonctionnalisé), ou seulement imprégné de TiO_2, ne montre aucun effet anti-bactérien sur *Listeria innocua* (figures IV-10a et b). Les données illustrées dans la figure IV-10 montrent en fait que les deux types de textiles fournissent un bon environnement pour la croissance des bactéries. Ainsi, *Listeria innocua* est capable de se développer à leur surface ce qui se traduit par une croissance du nombre de colonies d'approximativement 2 log après 24 heures. D'une part, ces observations montrent que les supports textiles hydrophiles, précisément ceux qui sont à base de fibres naturelles telles que les fibres de coton, peuvent fournir d'excellentes conditions pour la croissance et la prolifération de souches bactériennes. D'autre part, elles indiquent que les particules de TiO_2 permettent aussi le développement de cellules biologiques avec la même cinétique que sur le textile nu, ce qui est en accord avec des travaux antérieurs réalisés au LMGP montrant la biocompatibilité des films minces de TiO_2 obtenus par voie sol-gel [34]. En fait, il a été démontré par d'autres auteurs que les nanoparticules de TiO_2 ne sont pas anti-bactériennes (photo-bactéricides) en absence de lumière UV [35].

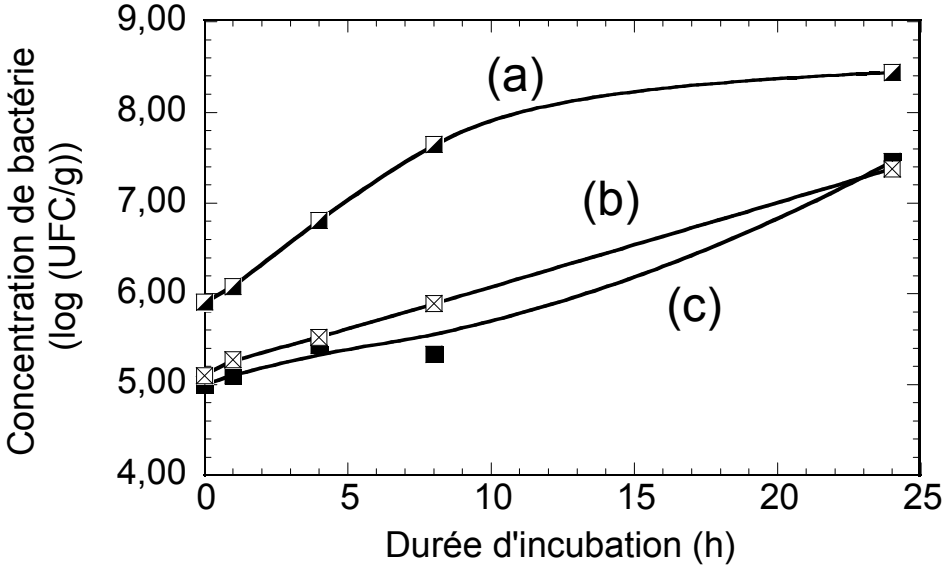


Figure IV-11 : *Cinétiques d'évolution bactérienne sur textile contrôle (a) et sur des textiles fonctionnalisés par un sol CT0.3 dilué par un facteur 2 (b) et 6 (c).*

Par rapport au textile nu ou imprégné de TiO_2, les textiles hydrophobes montrent dès les premiers temps d'incubation un retard au développement bactérien illustré par une réduction du nombre de bactérie adhérente. En effet, le nombre d'UFC ensemencées est de 10^6 (cf. le textile contrôle de la figure IV-11a) mais, après l'étape de transfert (étape 2' de la méthode de transfert décrite au chapitre III) seulement 10^5 UFC ont adhéré aux textiles hydrophobisés (figures IV-11b et c). Cela signifie que le caractère hydrophobe des textiles fonctionnalisés par notre protocole empêche les bactéries d'adhérer totalement aux fibres. Au cours d'une incubation prolongée, les figures IV-11a à c montrent que les bactéries qui ont réussi à adhérer sur la surface des textiles hydrophobes suivent une cinétique de croissance plus lente que celle des bactéries à la surface du textile contrôle. En fait, seule une incubation longue (24 heures) conduit à une croissance similaire des bactéries à la surface de textiles fonctionnalisés ou non, se traduisant par une augmentation de 2 log (UFC). Il semble donc que nos textiles hydrophobes remplissent un double rôle de protection *passive* contre *Listeria innocua*, i) en minimisant l'adhésion initiale des bactéries, et ii) en ralentissant leur développement, ce qui illustre une fonction anti-bactérienne *passive* (bactériostatique) sur support textile hydrophobe. Notons que les évolutions bactériennes testées sur les deux textiles

hydrophobisés retenus pour cette étude sont très similaires, ce qui corrèle le caractère hydrophobe identique mesuré sur des textiles fonctionnalisées avec un sol CT0.3 dilué par un facteur 2 ou 6.

Nos partenaires du LRGIA ont cherché à analyser ces comportements anti-bactériens. Les propriétés de surface de la bactérie *L. innocua* ont été déterminées selon une adaptation de la méthode MATS (Microbial Adhesion To Solvents) décrite par Bellon-Fontaine et al [36]. La méthode MATS est basée sur la comparaison de l'affinité des micro-organismes vis-à-vis de solvants de propriétés physico-chimiques connues : un solvant monopolaire acide (le chloroforme), un solvant monopolaire basique (l'acétate d'éthyl), et deux solvants apolaires (l'héxane et l'hexadécane). L'adhésion à l'hexadécane (Ad) permet en particulier de déterminer le caractère hydrophobe/hydrophile de la souche bactérienne. Par définition, si l'Ad est supérieur à 50%, la bactérie est considérée hydrophobe. Si Ad est inférieure à 20%, la bactérie est considérée hydrophile. Dans notre cas, les tests du LRGIA montrent que la valeur Ad mesurée pour *Listeria innocua* est de 93%, ce qui prouve clairement que cette bactérie est une souche hydrophobe. La souche *Listeria innocua* hydrophobe aura donc normalement une affinité pour des surfaces hydrophobes telles que celles de nos textiles fonctionnalisés. Cependant, le milieu de culture où se trouvent préliminairement les bactéries en suspension est hydrophile. Ainsi, nos textiles hydrophobes empêchent une partie du milieu hydrophile résultant de s'imprégner en totalité sur les fibres textiles et de se développer au cours des premiers temps d'incubation, tel que cela est illustré sur les figures IV-11b et c. Mais, les bactéries hydrophobes qui ont réussi à adhérer au textile fonctionnalisé vont progressivement se développer au cours de l'incubation, et au bout de 24 heures, leur développement apparaît similaire sur des textiles fonctionnalisés ou non. Ainsi, notre étude ne montre pas réellement si nos textiles fonctionnalisés ont une influence directe sur les bactéries étudiées ou si cette influence n'est liée qu'au milieu de culture de ces bactéries. Mais, cette étude montre clairement que l'antagonisme hydrophile/hydrophobe entre les bactéries et le support textile peut fortement influencer le développement de certaines bactéries. De ce point de vue, il serait donc intéressant de tester l'évolution d'une bactérie hydrophile (par exemple *E. coli*) à la surface de nos textiles hydrophobes.

IV.VII Potentiel de notre protocole de fonctionnalisation : discussion

Cette étude montre que la fonctionnalisation hydrophobe des textiles par notre méthode sol-gel non-fluorée donne des résultats très comparables à ceux obtenus par d'autres groupes dans le même domaine. Nous discutons ici brièvement les avantages que propose notre méthode vis à vis des critères imposés lors d'une utilisation pratique. Pour des applications industrielles, il est essentiel de proposer des protocoles robustes et faciles à mettre en place. Par exemple, lorsque des protocoles sol-gel sont envisagés, il est important de produire des sols de stabilité chimique suffisante, i.e. « à longue durée de vie en bouteille », puisque c'est cette stabilité qui détermine la possibilité d'utiliser un même sol dans des conditions reproductibles sur une période de temps raisonnable. Des articles précédents consacrés à la fonctionnalisation hydrophobe de textiles à partir de sols dérivés du précurseur C16 ne fournissent pas beaucoup de données sur la stabilité des sols qui en dérivent [12, 17]. Dans notre cas, il peut être argumenté que la préparation préliminaire de la CS implique une étape assez compliquée. Cependant, nous considérons que cette étape préliminaire, dont la mise en œuvre industrielle a été démontrée dans le cadre de projets précédents, est un avantage significatif du protocole proposé dans ce travail. En effet, puisque la CS présente une grande stabilité dans le temps, nous pouvons envisager une mise en œuvre industrielle facilitée où i) de grands volumes de CS sont préparés à l'avance et peuvent être stockés pour longtemps avant utilisation, et ii) le précurseur C16 est simplement dilué dans la CS avant imprégnation du textile, sans aucune formulation sol-gel additionnelle.

Dans des travaux précédents menés au LMGP, il a aussi été montré que les films déposés à basse température à partir de la CS présentent une forte activité photocatalytique sous exposition à la lumière UV [37]. Nous reviendrons sur cet aspect dans le chapitre suivant. Cette activité peut atténuer la fonctionnalisation dérivée du précurseur C16 par décomposition photocatalytique des chaînes alkyles hydrophobes, ou même dégrader la surface des fibres textiles. Cela veut dire que l'intérêt de notre protocole peut être réduit si l'on vise des applications en plein air (outdoor) où les radiations UV sont significativement présentes. Cet aspect doit faire l'objet d'investigations futures. Cependant, comme mentionné au chapitre I, les textiles étudiés dans ce travail sont prévus pour des applications indoor où la lumière UV est nécessairement limitée pour des raisons de sécurité. Ainsi, nous avons

observé que l'angle de contact de 145° et la déperlance qui en dérive, résultats qui découlent de nos conditions expérimentales, peuvent être maintenus même après vieillissement du textile pendant plusieurs mois dans des conditions ambiantes. Cela démontre la compatibilité de notre protocole de fonctionnalisation avec des applications indoor.

IV.VIII Accrochage sur textile

IV.VIII.1 Tests d'ultrasonification

Dans des conditions d'applications pratiques, les textiles sont aussi supposés supporter des conditions de lavage plus au moins intensifs, ce qui suppose un accrochage fort des espèces C16 sur le textile afin de ne pas perdre les fonctionnalités découlantes. Précisons que dans ce travail, aucun effort particulier n'a été fait pour attacher fortement les espèces C16 sur les fibres textiles. Cependant, une simple observation nous permet de fournir de premiers aperçus sur la solidité de notre traitement de finissage hydrophobe. Les échantillons textiles (3x6 cm^2) imprégnés par les sols CT0.3 dilués dans l'éthanol par un facteur 2 et 6 ont été immergés dans de l'eau et exposés à une excitation ultrasonore pendant une heure dans un bain de lavage conventionnel (fréquence de quelques dizaines de kHz). Les échantillons ont été ensuite essorés et séchés pendant 10 min à 110°C pour enlever l'eau imprégnée dans les fibres textiles durant l'opération d'ultrasonification. Après lavage, tous les échantillons testés montrent des propriétés d'hydrophobie et de déperlance tout à fait similaires à celles mesurées avant ultrasonification. Cela suggère que, même dans le cas du textile imprégné d'un sol CT0.3 dilué par un facteur 6, i.e. pour la plus faible quantité d'espèces C16 testée ici induisant une hydrophobie, ces espèces restent imprégnées dans une quantité suffisante pour préserver un caractère hydrophobe marqué (Θ_{eau} = 145°). Nous supposons que, tandis que les espèces C16 sont efficacement greffées sur les particules TiO_2 via des réactions d'hétéro-condensation, les liaisons pendantes Ti-OH présentent à la surface des particules TiO_2 peuvent également réagir avec les groupes OH de la composante cellulosique des fibres de coton. On peut ainsi faire une analogie avec les mécanismes supposés d'hétéro-condensation entre les liaisons Ti-OH des particules TiO_2 et les liaisons Si-OH de la couche de silice native présente à la surface des substrats de silicium. Un tel mécanisme d'accrochage pourrait à son tour induire une certaine résistance au lavage.

Bien sur, ce test simple ne rend pas compte de conditions de lavage réelles et nous ne pouvons pas prétendre que, dans l'état actuel, notre traitement de finissage peut supporter un lavage intensif dans des conditions d'usage quotidien. Ces aspects doivent faire l'objet d'investigations futures et d'optimisations éventuelles de notre protocole. Ainsi, il est connu que les HOI à base de groupements époxydes jouent un rôle favorable dans l'accrochage de revêtements sol-gel sur des fibres de coton [16]. Cet effet a en particulier été utilisé par d'autres pour renforcer la résistance au lavage d'espèces C16 hydrophobes imprégnées sur des supports textiles par des méthodes sol-gel [12, 16-17]. L'effet bénéfique des HOI époxydes repose sur i) des réactions d'hétéro-condensation entre les HOI C16 et époxydes, et ii) l'ouverture des cycles époxy et la formation de liaisons covalentes avec les groupements cellulosiques du coton qui induit des liaisons fortes entre les espèces hydrophobes et les fibres textiles. Nous reviendrons sur ces aspects dans la suite du manuscrit.

IV.VIII.2 Tests d'abrasion

Pour certaines applications vestimentaires visées dans notre projet, il est également essentiel que nos traitements de finissage résistent au porter dans des conditions d'usage, ce qui suppose une bonne résistance à la friction. Un deuxième test a donc été adapté de la norme ISO 12947-1 basée sur la méthode de Martindale. Cette méthode est fréquemment employée pour évaluer la résistance à l'abrasion des textiles. Dans ce travail, la méthode a été adaptée pour évaluer la résistance à la friction de notre traitement de finissage hydrophobe. Les échantillons textiles ont de nouveau été imprégnés avec un sol CT0.3 dilué dans l'éthanol par un facteur 2 ou 6. Le textile à tester a été fixé sur un plateau rotatif tournant à 3000 tr/min (figure IV-12a), et un échantillon prélevé sur le même textile a été fixé sur un plateau circulaire et pressé contre le plateau rotatif pendant 5 min avec une pression d'environ $0.1 N/cm^2$ (figure IV-12b). Les phénomènes de friction découlant de ce test sont considérés comme sévères puisqu'ils engendrent un début de boulochage à la surface des textiles testés. La figure IV-13 montre en effet des fibres enchevêtrées qui se détachent partiellement du textile par effet d'abrasion. Comme pour les tests d'ultrasonification, on note de nouveau que les textiles soumis au test de friction conservent leur hydrophobie et déperlance initiales. Encore une fois, ces résultats ne veulent pas nécessairement dire que les espèces C16 restent

attachées dans leur totalité sur les fibres textiles, mais au moins que ces espèces restent présentes en quantité suffisante pour préserver les propriétés du textile fonctionnalisé. Cette remarque est encore une fois en particulier valable même dans le cas du sol CT0.3 dilué dans l'éthanol par un facteur 6.

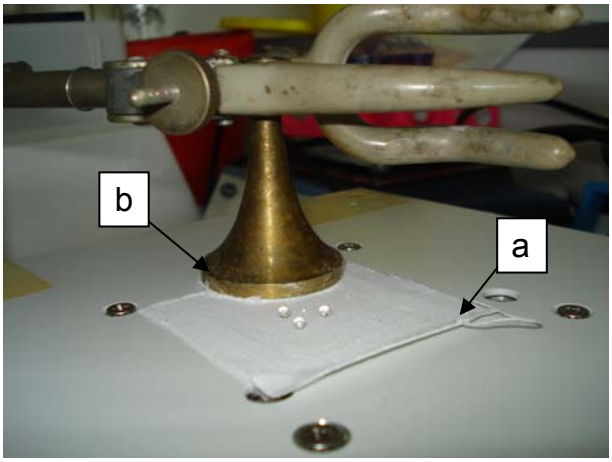


Figure IV-12 : *Dispositif utilisé pour le test de Martindale adopté dans ce travail : disque rotatif (a) et plateau fixe (b).*

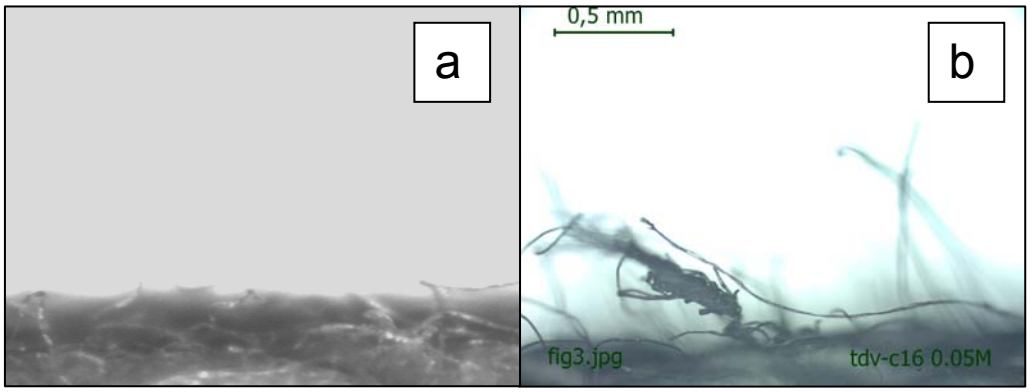


Figure IV-13: *Textile imprégné d'un sol CT0.3 dilué dans l'éthanol par un facteur 6 avant (a) et après le test d'abrasion (b).*

IV.IX Conclusion

La fonctionnalisation hydrophobe de textiles à base de coton a été étudiée en utilisant une méthode sol-gel non-fluorée. La fonctionnalisation du textile se base sur une simple dilution de HOI C16 dans une CS de TiO_2. La robustesse de ce procédé est basée sur le fait que la CS présente une bonne stabilité dans le temps permettant ainsi une simple préparation des sols CT en utilisant une même CS sur une longue période. Cette étude montre aussi que la CS active un greffage efficace des espèces C16 par des réactions d'hétéro-condensation. Plusieurs morphologies découlent de ce greffage. En fonction de la concentration des espèces C16 dans les sols CT, et donc des aspects morphologiques qui en dérivent, des propriétés hydrophobes peuvent tout d'abord être induites sur des supports modèles plans de silicium. Des valeurs d'angle de contact de l'eau allant jusqu'à 140° ont ainsi pu être mesurées. Cependant, un manque de reproductibilité dans ces conditions expérimentales montre que des optimisations complémentaires restent nécessaires. En revanche, un angle de contact de 145° a pu être parfaitement reproduit sur des textiles à base de coton fonctionnalisés dans différentes conditions d'imprégnation. Cette hydrophobie marquée découle de la combinaison d'effets hydrophobes induits par les HOI C16 et de la rugosité des fibres textiles. Cette fonctionnalisation hydrophobe est suffisante pour conduire à une déperlance marquée des textiles traités. Elle conduit également à une fonction anti-bactérienne *passive* (bactériostatique) qui peut par exemple permettre de minimiser les risques d'une contamination bactérienne dans le cas d'applications vestimentaires. De plus, toutes ces propriétés peuvent être obtenues dans une large gamme de conditions expérimentales. Il a ainsi été possible de réduire fortement la quantité de matière imprégnée tout en préservant l'hydrophobie et la fonction bactériostatique. Ces observations ont une incidence pratique lorsque les applications visées nécessitent que le textile fonctionnalisé maintienne un toucher doux et lisse et que le traitement de finissage ne modifie pas l'aspect visuel initial. Finalement, des tests simples montrent que les espèces C16 greffées à l'aide de notre protocole semblent accrocher raisonnablement sur les fibres de coton. Il demeure tout de même nécessaire de mettre en œuvre des tests de lavage ou de friction plus sévères afin d'évaluer si notre traitement de finissage peut répondre à des conditions d'usage pratique. Globalement, cette étude fournit une première illustration du rôle essentiel que peut jouer le

TiO_2 en tant que "brique" de fonctionnalisation, puisque les NPs de TiO_2 favorisent non seulement un greffage efficace du HOI C16, selon un protocole particulièrement simplifié, mais que ces NPs participent probablement aussi à un accrochage efficace sur les fibres textiles.

Références

1. Busscher, H.J., Weerkamp, A.H., Van der Mei, H.C., Van Pelt, A.W.J., et al. J. Appl Environ Microbiol **48**, p. 980 (1984).
2. Krekeler, C., Ziehr, H. and Klien, J. Experientia. , **45**, p. 1047 (1989).
3. Vacheethasanee, K., Temenoff, J.S., Higashi, J.M., Gary, A., et al. J. Mater. Res. , **42**, p. 425 (1998).
4. Van Loosdrecht, M.C.M., Lyklema, J., Norde, W., Schraa, G., et al. Appl. Environ. Microbiol., **53**, p. 1893 (1987).
5. Dankert, J., Hogt, A.H. and Feijen, J. CRC Crit Rev Biocompat, **2**, p. 219 (1986).
6. Hogt, A.H., Dankert, J., De Vries, J.A. and Feijen, J. J Gen Microbiol **129**, p. 1959 (1983).
7. Satou, N., Satou, J., Shintani, H. and Okuda, K. J. Gen. Microbiol., **134**, p. 1299 (1988).
8. Katsikogianni, M. and Missirlis, Y.F. Eur Cell Mater, **8**, p. 37 (2004).
9. Zhao, Q., Wang, S. and Muller-Steinhagen, H. Appl. Surf. Sci., **230**, p. 371 (2004).
10. Tomšič, B., Simončič, B., Orel, B., Černe, L., et al. J. Sol-Gel Sci. Technol., **47**, p. 44 (2008).
11. Mahltig, B., Haufe, H. and Böttcher, H. Journal of Materials Chemistry, **15**, p. 4385 (2005).
12. Mahltig, B. and Bottcher, H. J Sol-Gel Sci Technol, **27**, p. 43 (2003).
13. Yu, M., Gu, G., Meng, W.-D. and Qing, F.-L. Appl Surf Sci **253**, p. 3669 (2007).
14. Xue, C.-H., Jia, S.-T., Zhang, J., Tian, L.-Q., et al. Sci. Technol. Adv. Mater., **9**, p. 035008 (2008).
15. Xue, C.-H., Jia, S.-T., Chen, H.-Z. and Wang, M. Sci. Technol. Adv. Mater., **9**, p. 035001 (2008).
16. Mahltig, B., Haufe, H. and Bottcher, H. J Mater Chem **15**, p. 4385 (2005).
17. Daoud, W.A., Xin, J.H. and Tao, X. J Am Ceram Soc, **87**, p. 1782 (2004).
18. Mahltig, B., Audenaert, F. and Bottcher, H. J Sol-Gel Sci Technol **34**, p. 103 (2005).
19. Hoefnagels, H.F., Wu, D., De With, G. and Ming, W. Langmuir, **23**, p. 13158 (2007).
20. Capozzi, C.A. and Pye, L.D. Proc. SPIE, **970**, p. 135 (1988).
21. Babonneau, F. and Maquet, J. Poly. Hedron. , **19**, p. 315 (2000).
22. Houmard, M., Riassetto, D., Roussel, F., Bourgeois, A., et al. Appl Surf Sci, **254** p. 1405 (2007).
23. Houmard, M., Riassetto, D., Roussel, F., Bourgeois, A., et al. Surf Sci, **602**, p. 3364 (2008).
24. Yudovin-Farber, I., Beyth, N., Weiss, E.I. and Domb, A.J. Journal of Nanoparticle Research, **12**, p. 591 (2010).
25. Houmard, M., Vasconcelos, D.C.L., Vasconcelos, W.L., Berthomé, G., et al. Surf Sci, **603**, p. 2698 (2009).
26. Brinker, C.J. and Scherer, G.W., *The physics and chemistry of sol-gel processing*, in *Sol-gel science*, 1990.

27. Permpoon, S., Berthomé, G., Baroux, B., Joud, J.C., et al. J. Mater. Sci., **41**, p. 7650 (2006).
28. Miranda Salvado IM, F.N.J. J Non-Cryst Sol, **147**, p. 148 (1992).
29. Primeau, N., Vautey, C. and Langlet, M. Thin Solid Films, **310**, p. 47 (1998).
30. Yoshino, H., Kamiya, K. and Nasu, H. J. Non-Cryst. Sol., **126**, p. 68 (1990).
31. Capozzi, C.A., Pye, L.D. and Condrate Sr, R.A. Mater Lett, **15**, p. 130 (1992).
32. Parill, T.M. J. Mater. Res., **7**, p. 2230 (1992).
33. Ming, W., Wu, D., Van Benthem, R. and De With, G. Nano lett., **5**, p. 2298 (2005).
34. Manso, M., Langlet, M., Fernández, M., Vázquez, L., et al. Mater.Sci. Eng. C, **23**, p. 451 (2003).
35. Choi, J.-Y., Kim, K.-H., Choy, K.-C., Oh, K.-T., et al. J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater. , **80B**, p. 353 (2007).
36. Briandet, R., Meylheuc, T., Maher, C. and Bellon-Fontaine, M.N. Appl. Environ. Microbiol., **65**, p. 5328 (1999).
37. Langlet, M., Kim, A., Audier, M., Guillard, C., et al. J. Mat. Sci. Lett., **38**, p. 3945 (2003).

Chapitre V

Fonctionnalisation anti-bactérienne de supports textiles par des NPs d'argent métallique : combinaison de méthodes sol-gel et photochimique

Sommaire

Introduction……114
Partie V.A : Elaboration de NPs d'argent métallique en solution liquide..... 117
V.A.I Partie expérimentale..... 117
V.A.I.1 Préparation d'une CS de TiO_2..... 117
V.A.I.2 Photo-génération de NPs d'argent métallique..... 117
V.A.II Caractérisations par spectroscopie UV/Visible 118
V.A.III Cinétiques de photo-métallisation 122
V.A.IV Analyse des particules en suspension liquide 125
V.A.IV.1 Caractérisation par GIXRD..... 125
V.A.VI.2 Origine d'AgCl..... 127
V.A.VI.3 Influence d'AgCl sur le comportement anti-bactérien des textiles fonctionnalisés..... 129
V.A.V Stabilité des NPs d'Ag en solution liquide..... 131
V.A.VI Caractérisations chimiques, structurales et morphologiques 133
V.A.VI.1 Degré de métallisation des NPs d'argent 133
V.A.VI.2 Aspects morphologiques des NPs d'Ag^0..... 134
Partie V.B : Extrapolation à des supports textiles et évaluation de l'activité anti-bactérienne..... 139
V.B.I Extrapolation sur supports textiles 139
V.B.I.1 Caractérisation par MEB-FEG 139
V.B.I.2 Etudes par spectroscopie micro-Raman 141
V.B.II Caractérisations fonctionnelles 145
V.B.II.1 Etudes préliminaires..... 145
V.B.II.2 Evaluation approfondie de l'activité anti-bactérienne sur textile 148
V.B.III Accrochage « naturel » des NPs sur textiles..... 156
V.B.II.1.Tests de laboratoire et méthodes de caractérisation..... 156
V.B.III.2 Evaluation de l'accrochage..... 161
V.B.III.3 Evaluation anti-bactérienne 164
Partie V.C: Premiers essais de formulation d'un liant sol-gel visant à accroitre l'accrochage des NPs sur supports textiles 167
V.C.I Approches sol-gel hybrides organiques/inorganiques..... 167
V.C.II Approche MPTMS..... 168
V.C.II.1 Principe et protocole expérimental 168
V.C.II.2 Caractérisation par spectroscopie FTIR..... 169
V.C.II.3 Accrochage des NPs selon l'approche MPTMS 172
V.C.III Approche EETMOS..... 173
V.C.III.1 Principe et protocole expérimental 173
V.C.III.2 Caractérisation par spectroscopie FTIR..... 176
V.C.III.3 Accrochage des NPs selon l'approche EETMOS..... 178
V.C.IV Association des approches MPTMS et EETMOS..... 181
Conclusion……181

Introduction

A l'heure actuelle, les études sur les agents anti-bactériens se concentrent sur des agents durables et respectueux de l'environnement, formulés de manière rentable et « *propre* ». Des études récentes ont montré que des agents actifs sous forme de nanoparticules (NPs) peuvent être envisagés comme de nouveaux matériaux anti-bactériens. Par exemple, Klabunde et ses collègues ont démontré que des NPs d'oxyde métallique très réactives exhibent une bonne action anti-bactérienne (biocide, *active*) contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives [1]. Ainsi, la formulation de NPs inorganiques, lesquelles présentent des propriétés physiques et chimiques uniques, ouvre la voie à une nouvelle génération de matériaux anti-bactériens [2]. Les NPs d'argent métallique en particulier ont montré récemment un potentiel prometteur comme agents anti-bactériens ou anti-microbiens [3]. De nombreuses techniques bien couvertes dans la littérature ont été développées pour élaborer des NPs d'argent métallique. Par exemple, de telles NPs peuvent être synthétisées entre autres par des méthodes radiatives [4], par ablation laser [5], par voie électrochimique [6], chimique [7], ou photochimique [8]. En raison de leur rapport coût-efficacité, les méthodes par voie humide (chimiques ou photochimiques) sont particulièrement étudiées. Dans ces approches, les NPs d'argent sont formées en solution et ensuite dispersées sur des supports fonctionnels. De telles procédures chimiques et photochimiques impliquent souvent l'utilisation de différents additifs organiques, utilisés comme agents réductifs, agents d'encapsulation, et / ou comme surfactants, ceci afin de contrôler la taille moyenne, la distribution de taille et la stabilité des NPs d'argent en solution. Par exemple, l'utilisation d'additifs de type citrate ou $NaBH_4$ est très bien documentée dans la littérature [9-11]. Toutefois, les additifs organiques peuvent modifier ou écranter la fonction des NPs métalliques. Dans des applications vestimentaires, ils peuvent aussi provoquer des risques biologiques au contact de la peau [12]. Enfin, les procédures chimiques et photochimiques mentionnées mettent en œuvre des processus multi-étapes qui ne sont pas nécessairement compatibles avec des aspects industriels [13]. Dans ce travail, un protocole tout inorganique en deux étapes, entièrement basé sur des méthodes de chimie humide (chimie douce), a été étudié pour former des NPs d'Ag métalliques en solution liquide.

Ce chapitre est constitué de trois parties. La première partie discute l'élaboration des NPs d'argent par réduction photocatalytique du nitrate d'argent en présence de NPs TiO_2 anatase exposées à la lumière UV, processus qui entraîne la formation d'une suspension mixte Ag^0-TiO_2. La deuxième partie porte sur l'exploitation d'une suspension Ag^0-TiO_2 optimisée pour la fonctionnalisation de textiles imprégnés par pad-coating. L'évaluation de l'activité anti-bactérienne des textiles traités a été effectuée sur des bactéries modèles Gram-négatives (*E. coli* : LMGP et LRGIA), et Gram-positives (*L. innocua* et *L. monocytogenes* : LGRIA ; *S. aureus* : IFTH). La troisième partie de ce travail concerne des premières approches prospectives visant à améliorer l'accrochage des NPs d'argent sur le textile afin de résister à des conditions de lavage dictées par les cahiers des charges industriels du projet Actiprotex.

Partie V.A : Elaboration de NPs d'argent métallique en solution liquide

V.A.I Partie expérimentale

Dans cette partie, nous décrivons des études conduisant à la formation de NPs d'argent en suspension liquide optimisées vis-à-vis du rendement de métallisation ainsi que de la taille moyenne, la distribution de taille et la stabilité en solution de ces NPs. Le protocole d'élaboration des NPs que nous proposons dans ce travail est une combinaison de deux méthodes de chimie douce n'utilisant pas d'additifs organiques : le sol-gel et la photochimie. Il se base donc sur deux étapes d'élaboration comme décrit ci-après.

V.A.I.1 Préparation d'une CS de TiO_2

Cette première étape consiste à préparer une suspension (CS) de nanocristallites de TiO_2 dans l'éthanol selon le protocole de préparation sol-gel décrit dans le chapitre III et rappelé de façon schématique dans la figure VA-1a. Rappelons que la concentration en TiO_2 de la CS est de 0.24 M. La CS stable sur plusieurs semaines ou mois peut donc être utilisée de façon reproductible sur une longue période de temps lors de la deuxième étape du protocole.

V.A.I.2 Photo-génération de NPs d'argent métallique

Le processus photochimique qui conduit à la formation des nanoparticules d'argent en solution liquide est schématisé dans la figure VA-1b. Tout d'abord, le nitrate d'argent ($AgNO_3$), utilisé comme précurseur d'argent, est dilué dans des concentrations variables dans de l'éthanol absolu. Ensuite, la CS est rajouté au mélange à différentes concentrations. Les concentrations d'$AgNO_3$ et TiO_2 étudiées dans ce travail s'inscrivent respectivement dans les gammes [$0.037 \times 10^{-3} – 5 \times 10^{-3}$ M] et [$0.024 \times 10^{-3} – 2.4 \times 10^{-3}$ M]. Les mélanges ainsi obtenus sont ensuite agités magnétiquement pendant 15 min à 500 tr/min, puis versés dans un bécher et exposés à des radiations émises par 3 lampes UVA (PLS 11W de Philips) émettant essentiellement à 365 nm (émission UVB/UVC négligeable). L'étape d'exposition aux UV est réalisée pour différentes durées, allant jusqu'à 3h, dans une enceinte régulées à 20°C et 40% d'humidité relative (voir paragraphe III-III). Une agitation magnétique constante est

maintenue à 500 tr/min durant l'exposition UV des mélanges. Comme cela sera discuté dans ce qui suit, ce protocole aboutit finalement à la formation d'une suspension liquide mixte Ag^0-TiO_2 dans l'éthanol.

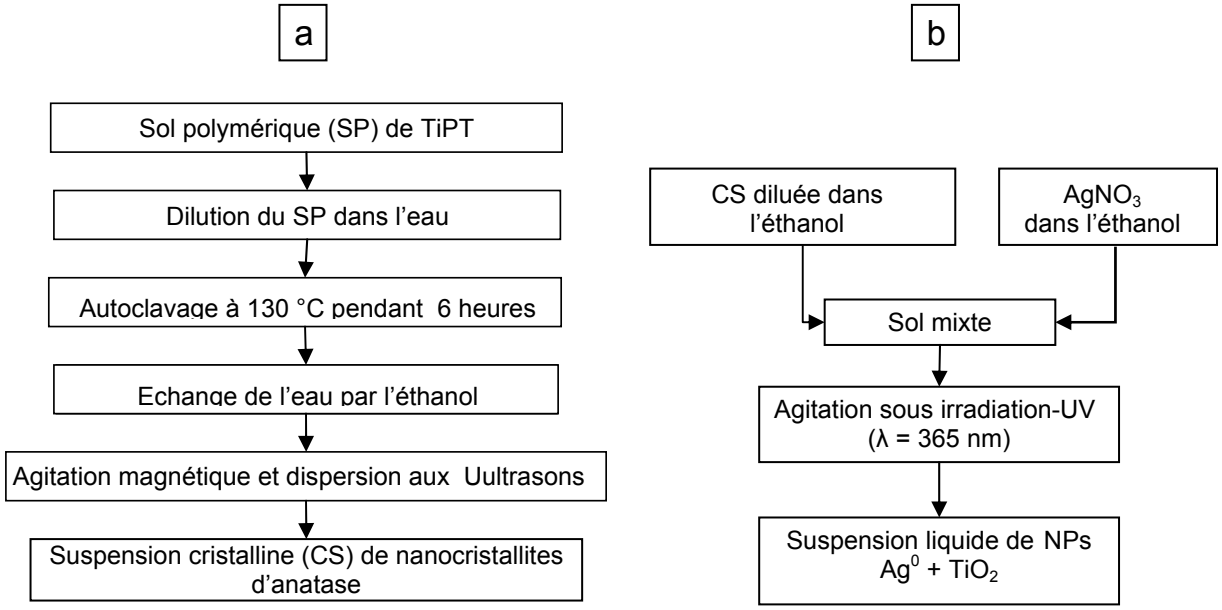


Figure VA-1 : *Illustration schématique du protocole de préparation des NPs Ag^0 métalliques: formulation d'une CS de TiO_2 par voie sol-gel (a) et préparation d'une suspension mixte Ag^0-TiO_2 par un mécanisme de réduction photocatalytique (b).*

V.A.II Caractérisations par spectroscopie UV/Visible

Le spectre UV-visible illustré dans la figure V-2a montre que le nitrate d'argent n'absorbe la lumière qu'à une longueur d'onde d'environ 215 nm et ne montre aucune absorption dans la gamme des UVA, i.e. la gamme d'émission des lampes utilisées dans ce travail de thèse. Dans ces conditions, aucune réduction photochimique directe (photolytique) des cations Ag^+, susceptible de produire éventuellement des NPS d'Ag^0, ne peut être envisagée sous lumière UVA. À l'inverse, les spectres de la figure VA-2b à f montrent qu'une augmentation de la quantité de NPs de TiO_2 dans la solution de nitrate d'argent favorise l'apparition et la croissance d'une deuxième bande d'absorption UV dans les grandes longueurs d'ondes. Il s'ensuit une absorption empiétant progressivement sur la gamme d'émission de nos lampes UVA. Nous rappelons ici que, quand exposé à des radiations UV

(λ< 380nm), l'oxyde de titane (préférentiellement dans sa forme polymorphique anatase) absorbe la lumière et exhibe une activité photocatalytique induite par des paires électrons (e^-) / trous (h^+) photogénérées dans les particules de TiO_2 [14]. Les électrons photo-générés peuvent en particulier réduire des cations adsorbés à la surface des particules de TiO_2 [15]. Ce mécanisme a été utilisé dans ce travail de thèse pour induire une réduction photocatalytique du $AgNO_3$ (des cations Ag^+) conduisant à la formation de NPs d'Ag^0. Le procédé anodique associé au mécanisme de réduction est l'oxydation par les photo-trous de la bande de valence de réactifs sacrificiels oxydables. La nature du réactif oxydable aura donc une influence prépondérante sur le déroulement des réactions photochimique. La cinétique réactionnelle est en particulier dictée par le potentiel d'oxydation et la viscosité du solvant [16]. Lorsque l'eau seule est utilisée comme solvant, les réactions seront lentes en raison d'un faible potentiel d'oxydation [17-18]. En revanche, l'ajout d'alcool dans une solution aqueuse permet d'améliorer le rendement quantique de la réaction photochimique [19]. L'alcool sera aisément oxydé par les trous photogénérés, en aldhéydes dans un premier temps, puis en cétones ou autre produits d'oxydation [20].

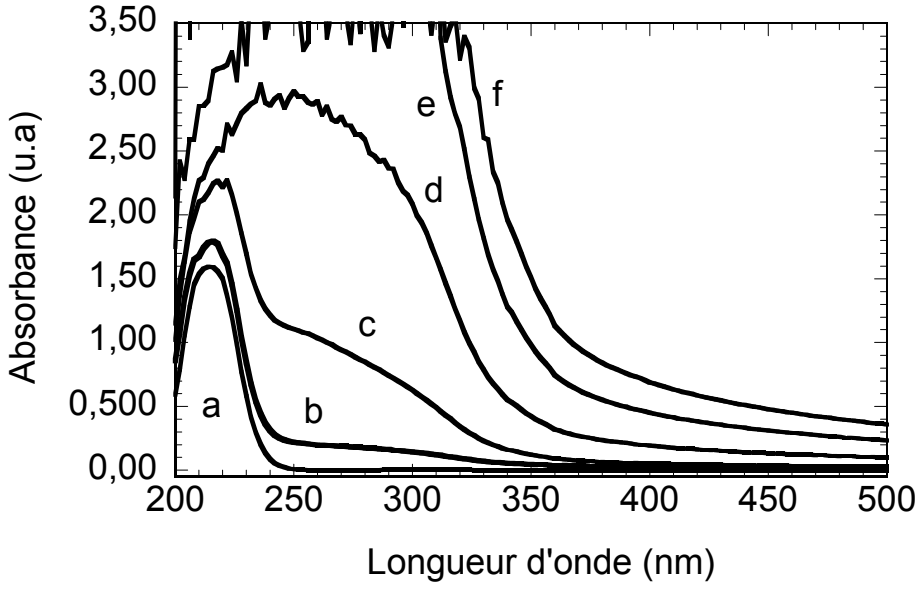


Figure VA- 2: Spectres *UV–visible d'une solution d'$AgNO_3$ ($C = 0.5\times10^{-3}$ M) diluée dans de l'éthanol absolu (a) et dans une suspension de CS avec une concentration de TiO_2 de 0.25 $\times 10^{-4}$ (b), 1.2×10^{-4} (c), 2.4×10^{-4} (d), 1.2×10^{-3} (e), et 2.4×10^{-3} M (f).*

Dans ce travail, l'éthanol employé comme solvant pour la dilution du sel $AgNO_3$ et de la CS, a donc également joué le rôle de réactif oxydable. Ce consommateur de trous est supposé promouvoir une réduction photocatalytique plus efficace, et ainsi augmenter le rendement de métallisation induisant des NPs d'Ag, en favorisant une meilleure séparation des porteurs de charges photo-générées. À titre d'illustration, la figure VA-3 montre que la bande d'absorption à 420 nm indiquant un mécanisme de métallisation (voir ci-après) est plus intense lorsque le mélange $AgNO_3/TiO_2$ est réalisé en présence d'éthanol plutôt que dans de l'eau pure. Dans ce qui suit les mécanismes ont été étudiés uniquement dans un milieu éthanol.

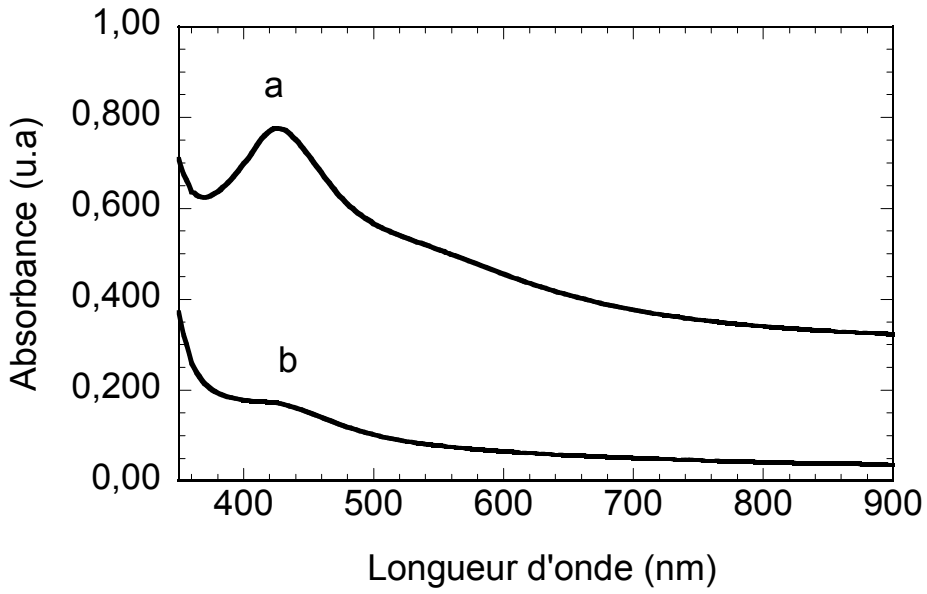


Figure VA- 3 : *Spectres UV-Visible de solutions irradiées pendant 180 min sous UV. Des solutions de concentrations $AgNO_3 = 7.5 \times 10^{-5}$ M et $TiO_2 = 1.2 \times 10^{-3}$ M ont été formulées dans un mélange volumique eau/éthanol de 50/50 (a), et dans de l'eau pure (b).*

Il est bien connu que les NPs d'argent métallique exhibent une bande d'absorption intense due à un phénomène de résonnance, appelé « résonance de plasmon de surface » (RPS), communément situé dans le domaine de la lumière visible. Ce phénomène se traduit par une exacerbation de l'absorption du faisceau lumineux incident par les nanoparticules, laquelle va conditionner leurs couleurs. Mie fut le premier, en 1908, à exprimer

analytiquement les conditions pour qu'apparaisse cette RPS en résolvant les équations de Maxwell dans la cas de particules sphériques en interaction avec un champ électromagnétique [21]. Selon la théorie de Mie, la RPS résulte d'une oscillation cohérente des électrons libres de la bande de conduction à la surface de la particule [22-23]. Durant l'exposition UV, nous avons observé que la solution d'$AgNO_3/TiO_2$ dans l'éthanol change graduellement de couleur. Elle évolue d'un aspect incolore à une couleur jaune ou jaune foncé. Cette coloration est attribuée à une augmentation de l'absorption dans les courtes longueurs d'onde du spectre visible, résultant de l'apparition progressive des effets de plasmon. Elle fournit ainsi une première évidence de la réaction de photo-métallisation prenant place dans la solution exposée aux UVA.

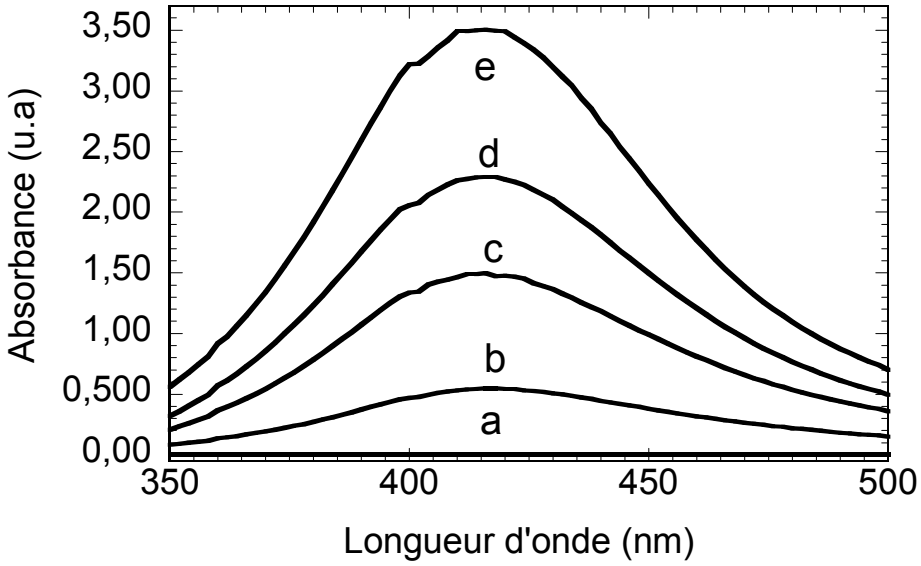


Figure VA- 4 : *Bande de RPS à 420 nm pour une solution mixte, composée d'$AgNO_3$ ($C = 0.5 \times 10^{-3}$ M) et de TiO_2 ($C = 1.2 \times 10^{-3}$ M), et exposée à la lumière UVA pour 0 (a), 5 (b), 15 (c), 30 (d), et 60 minutes (e). Les spectres ont été normalisés par rapport au spectre de la solution avant exposition UV.*

Des spectres typiques d'une solution exposée à la lumière UVA pour des durées variables sont présentés dans la figure VA-4. Pour plus de clarté les spectres représentés dans cette figure ont été normalisés par rapport au spectre de la solution avant exposition aux UV, i.e. les bandes d'absorption d'$AgNO_3$ et de TiO_2 illustrées dans la figure VA-2 ont été soustraites des spectres UV/visible des solutions irradiées. Ces spectres normalisés illustrent

l'apparition et la croissance d'une bande d'absorbance bien définie localisée à environ 420 nm. Le développement plus ou moins rapide d'une telle bande sous exposition UV a été observé pour toutes les solutions étudiées dans ce travail. La position de cette bande est cohérente avec les effets de plasmon induits par des NPs d'argent métallique cités dans la littérature [24-25]. Dans ce travail, l'intensité de la bande d'absorbance à 420 nm déduite des spectres normalisés a été utilisée pour étudier la réaction de photo-métallisation ayant lieu dans les solutions irradiées.

V.A.III Cinétiques de photo-métallisation

La figure VA-5 montre les variations de la bande de RPS située à 420 nm durant l'exposition UV de solutions mixtes d'$AgNO_3$ à concentration fixe (0.5×10^{-3} M) et de TiO_2 à concentrations variables. Pour la même quantité d'$AgNO_3$, les résultats montrent que la formation des NPs d'argent métallique, i.e. la croissance de la bande de RPS, dépend fortement de la quantité de TiO_2. D'une part, l'augmentation de la concentration du TiO_2 dans la gamme 2.4×10^{-5} - 1.2×10^{-3} M induit un taux de métallisation croissant (figure VA-5a à c).

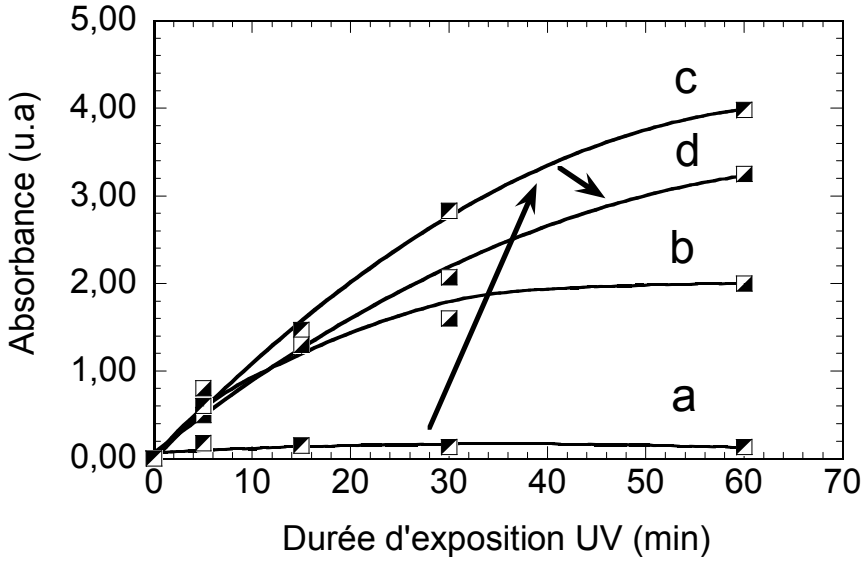


Figure VA- 5 : *Variations d'intensité de la bande RPS à 420 nm normalisée durant l'exposition UV pour des solutions mixtes avec une concentration d'$AgNO_3$ fixe (0.5×10^{-3} M) et une concentration de TiO_2 de 0.24×10^{-4} (a), 1.2×10^{-4} (b), 1.2×10^{-3} (c), et 2.4×10^{-3} M (d).*

La cinétique de métallisation est généralement rapide durant les premiers temps d'exposition UV, puis elle diminue ou atteint même un plateau. L'influence bénéfique découlant d'une augmentation de la quantité de TiO_2 suggère tout d'abord une activation de la réaction de photo-réduction par l'activité photo-catalytique des nanocristallites de TiO_2 dans la solution. Par ailleurs, les figures VA-5c et d montrent qu'une augmentation supplémentaire de la quantité de TiO_2 n'améliore pas et même réduit le taux de métallisation.

L'ensemble des tendances illustrées par la figure VA-5 suggèrent, par conséquent, une compétition entre l'activité photocatalytique et l'absorption de la lumière UVA découlant de la présence des NPs de TiO_2. Au-delà d'une concentration seuil de TiO_2, il est probable que l'absorption des UVA par les NPs de TiO_2 prédomine, ce qui réduit la pénétration de la lumière à travers la solution irradiée et diminue ainsi le rendement de la métallisation. De plus, il est à noter que les comportements cinétiques illustrés par la figure VA-5 décrivent non seulement des aspects de métallisation mais aussi l'agrégation et la décantation des particules métalliques photo-générées. En particulier, pour une faible concentration de TiO_2 (2.4×10^{-5} M), nous avons observé visuellement la décantation rapide des particules formées (Ag^0-TiO_2) durant l'irradiation UV. Cette observation peut ainsi expliquer pourquoi la bande de RPS illustrée dans la figure VA-5a pour cette solution n'a pas significativement augmenté en intensité durant l'exposition UV. Ces aspects de décantation seront discutés plus loin dans cette partie. Finalement, les données illustrées dans la figure VA-5 peuvent aussi décrire une compétition entre l'avancement de la métallisation et l'absorption de la lumière UV par les NPs Ag^0 formées dans la solution. En effet, la figure VA-4 montre que la bande de RPS des NPs Ag^0 empiète partiellement sur la gamme d'émission de nos lampes UV. Ainsi, pendant leur formation progressive dans la solution durant l'exposition aux UV, les nanoparticules d'argent sont supposées absorber de plus en plus la lumière UVA, réduisant ainsi la pénétration de la lumière dans la solution et, par conséquent, le rendement de la métallisation.

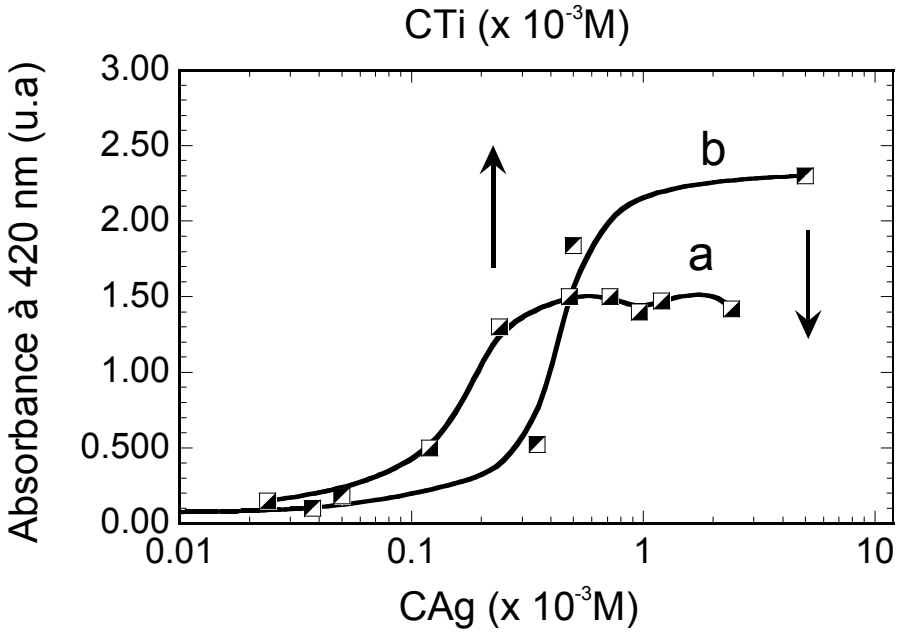


Figure VA- 6: *Intensité de la bande RPS à 420 nm normalisée et mesurée après 15 min d'exposition UV pour des solutions de concentrations TiO_2 variables (concentration d'$AgNO_3$ de 0.5 × 10^{-3} M) (a) et de concentrations $AgNO_3$ variables (concentration de TiO_2 de 1.2 × 10^{-3} M) (b).*

Les analyses qui précèdent sont globalement confirmées par les données illustrées dans la figure VA-6, qui représente les variations d'intensité de la bande de RPS après 15 min d'exposition UV en fonction de la concentration d'$AgNO_3$ (TiO_2) pour une concentration de TiO_2 ($AgNO_3$) fixée. Cette figure montre qu'au dessous d'une concentration seuil d'$AgNO_3$ et TiO_2 d'environ 0.1 × 10^{-3} M, la métallisation est extrêmement lente. Le taux de métallisation augmente ensuite fortement en augmentant la concentration d'$AgNO_3$ et de TiO_2 jusqu'à environ 0.5 × 10^{-3} M. Outre un mécanisme photocatalytique induit par les NPs TiO_2, un mécanisme de réduction auto-catalytique peut éventuellement participer à l'accélération soudaine de la réaction de métallisation quand la concentration en $AgNO_3$ augmente, i.e. les NPs Ag^0 initialement formées peuvent à leur tour participer au mécanisme de photo réduction en raison de leur activité photochimique [26]. Finalement, la figure VA-6 montre qu'en augmentant la concentration des réactifs au-delà de 0.5 × 10^{-3} M aucune amélioration significative du taux de métallisation n'est observée. Ce comportement est attribué à une

absorption prédominante de la lumière UV par les NPs d'Ag^0 et de TiO_2 dans la solution, i.e. une réduction de la pénétration de la lumière dans la solution exposée aux UV.

V.A.IV Analyse des particules en suspension liquide

V.A.IV.1 Caractérisation par GIXRD

Des mesures par GIXRD ont été réalisées afin d'identifier la nature des particules en suspension obtenues après exposition UV. La figure VA-7a illustre le diffractogramme X d'un substrat de silicium imprégné de différentes gouttes déposées à partir d'une suspension liquide Ag^0-TiO_2 et séchées ensuite à 110°C pendant 10 min pour évaporer l'éthanol résiduel. Tout d'abord, le diffractogramme montre un pic intense à $2\Theta = 25.3°$ correspondant aux plans cristallographiques (101) du TiO_2 anatase. La taille moyenne des particules de TiO_2, estimée par la formule de Debye-Scherer en utilisant la largeur à mi-hauteur de ce pic, est estimée à 7 nm, similairement à la taille des particules monocristallines de TiO_2 constituant la CS initiale [27]. Le diffractogramme de la figure VA-7a permet ensuite de distinguer deux pics intenses localisés à 38.11 et 44.24°. Ces pics correspondent respectivement aux plans (101) et (200) de l''argent métallique cristallisé dans la structure cubique à face centrée (CFC). La présence de ces pics fournit donc une nouvelle évidence que des particules métalliques ont bien été formées par réduction photocatalytique en solution liquide. Des diffractogrammes similaires ont été obtenus pour des suspensions de NPs préparées dans des conditions variées (durée d'exposition UV, formulation $AgNO_3$-TiO_2) (non illustré ici), ce qui indique à priori que les conditions expérimentales mises en œuvre dans ce travail ne semblent pas influencer la nature chimique des particules formées (par exemple l'éventuelle formation de particules d'oxyde d'argent) mais uniquement la cinétique et le rendement de métallisation. La taille moyenne des particules d'argent métallique estimée à partir du pic (111) ($2\Theta = 38.11°$) dans les conditions illustrées dans la figure VA-7a est d'environ 20 nm. Outre la présence de NPs de TiO_2 et Ag^0, le diffractogramme de la figure VA-7a met également en évidence des pics fins et intenses à 27.84°, 32.22° et 46.26°. Ces pics correspondent à la présence, à priori surprenante, de chlorure d'argent (AgCl). Une estimation de la taille des grains AgCl par la formule de Debye-Scherer met en évidence la formation de grosses particules (200 nm).

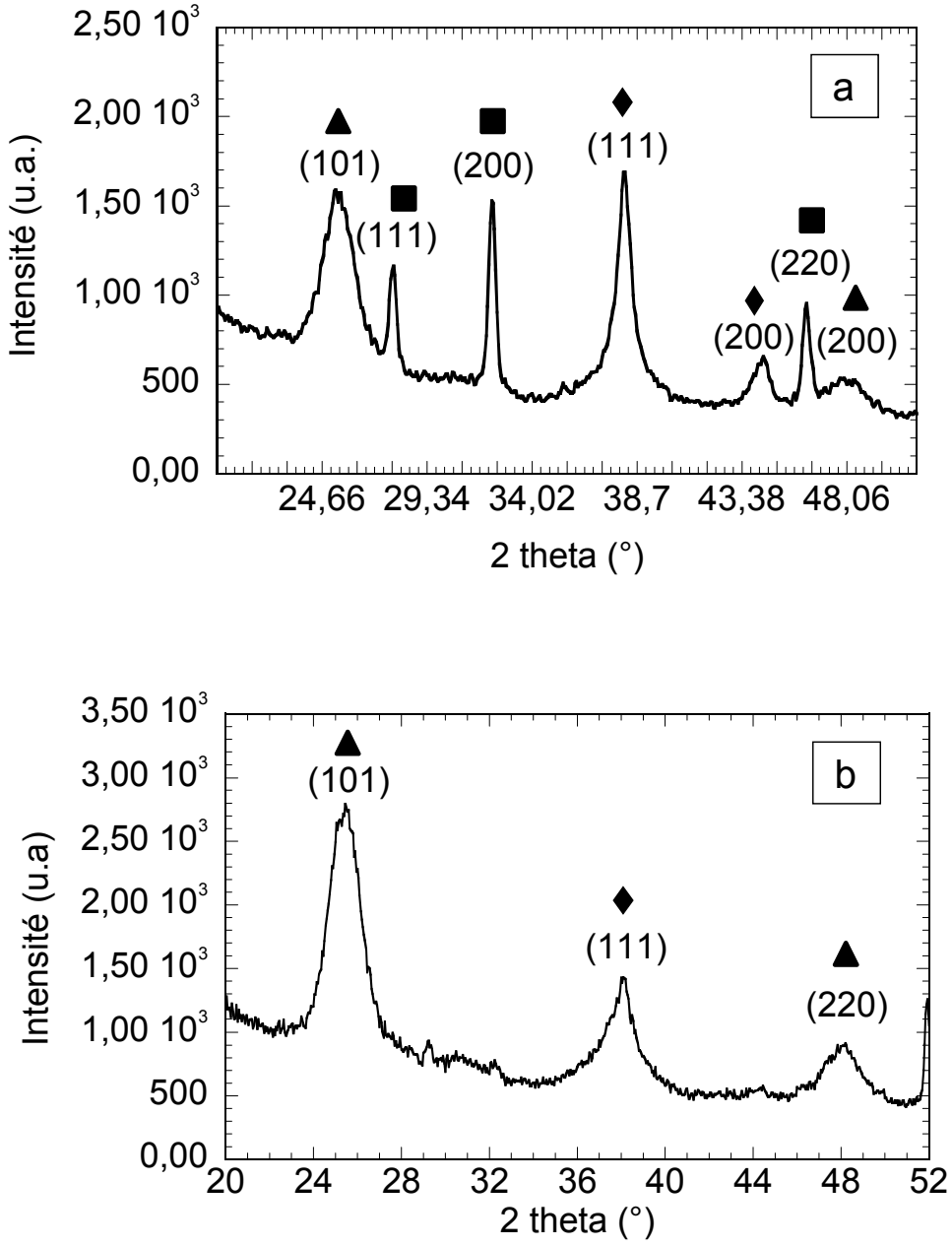


Figure VA- 7: *Diffractogrammes X pour une suspension Ag^0-TiO_2 formée à partir d'une solution de concentration en $AgNO_3$ de 0.5 × 10^{-3} M et de concentration en TiO_2 de 1.2 × 10^{-3} M. La composante TiO_2 de la suspension Ag^0-TiO_2 a été formulée en utilisant HCl (a) et HNO_3 (b) comme catalyseur acide. Les diffractogrammes indiquent la présence de TiO_2 (▲), Ag^0 (♦) et AgCl (■).*

V.A.VI.2 Origine d'AgCl

Afin de comprendre la provenance d'AgCl, des analyses EDX ont été réalisées sur des substrats de silicium imprégnés de quelques gouttes de suspensions liquides élaborées à partir d'une concentration d'$AgNO_3$ fixe et de concentrations TiO_2 variables (figure VA-8). Les analyses EDX montrent qu'à concentration d'$AgNO_3$ constante, le ratio Ti/Ag augmente linéairement avec la concentration en TiO_2 dans la solution, ce qui valide la fiabilité de ces mesures (figure VA-8c). Les analyses EDX confirment également la présence de l'élément Cl et elles montrent que le ratio atomique Cl/Ti demeure constant lorsque la concentration en TiO_2 varie, et que le ratio Cl /Ag augmente linéairement avec la concentration de TiO_2. Ces observations nous permettent de conclure que le chlore provient de la composante TiO_2 (CS) de la solution mixte. Il semble logique d'en attribuer l'origine au catalyseur HCl utilisé pour formuler le sol polymérique servant de sol de départ lors de la préparation de la CS. Les ions chlore sont ensuite capables de réagir par voie chimique ou photochimique avec le nitrate d'argent présent dans la solution mixte $AgNO_3$-TiO_2. Par conséquent, la formation chimique ou photochimique d'AgCl entre en concurrence avec le mécanisme de réduction photocatalytique conduisant à des particules Ag^0 en solution.

Ces conclusions ont été confirmées par un test ponctuel en remplaçant HCl par HNO_3 lors de l'élaboration de la CS. Dans ce cas, les mesures EDX réalisées à partir de la solution mixte Ag^0-TiO_2 résultante ne montrent aucune présence de chlore (non illustré ici) et le diffractogramme de la figure VA-7b n'indique que la présence des composantes TiO_2 et Ag^0. Les formulations utilisant HNO_3 comme catalyseur acide conduisaient toutefois à des suspensions mixtes Ag^0/TiO_2 décantant rapidement et menant à des dépôts à la morphologie très grossière. Pour cette raison, nous avons décidé de poursuivre ces études en conservant HCl comme catalyseur acide.

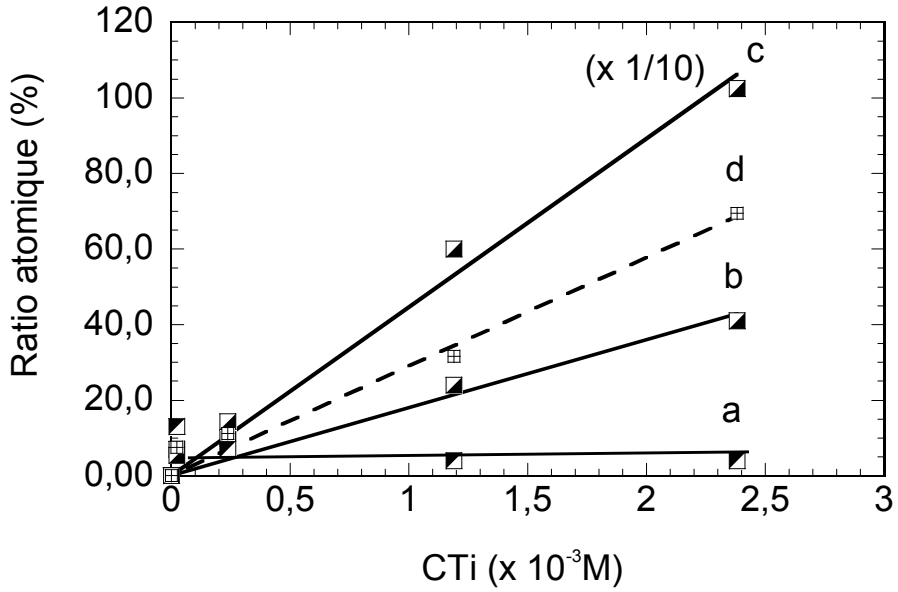


Figure VA- 8*: Ratios atomiques mesurés par EDX pour une solution de concentration en $AgNO_3$ fixée à 0.5 × 10^{-3} M et de concentration en TiO_2 variable : Cl/Ti (a), Cl/Ag (b) et Ti /Ag (c). Le ratio molaire $AgCl/Ag^0$ (d) est déduit par calcul à partir du ratio atomique Cl/Ag. Le ratio Ti/Ag a été divisé par un facteur 10 sur la figure VA-8c.*

AgCl étant un agent anti-bactérien, on peut toutefois se demander en quoi ce composé peut influencer l'activité anti-bactérienne découlant de nos suspensions mixtes, i.e. l'activité de ce composé est-elle négligeable ou prédomine-t-elle sur celle des NPs Ag^0 ? Cette influence éventuelle va non seulement découler de l'activité intrinsèque de AgCl mais aussi de la quantité et de l'homogénéité de distribution des particules AgCl à la surface des échantillons à fonctionnaliser. En considérant que le chlore est entièrement présent sous la forme AgCl, nous pouvons utiliser les rapports atomiques déduits des analyses EDX pour calculer le rapport molaire $AgCl/Ag^0$. Le calcul montre que, dans les conditions illustrées par la figure VA-8, ce rapport molaire varie entre 10 et 70% (figure VA-8d), ce qui indique une présence non négligeable d'AgCl. Nous pouvons ensuite utiliser ce ratio molaire et les estimations de taille déduites des mesures par XRD pour calculer la proportion en nombre des particules AgCl. Pour simplifier l'analyse, nous avons supposé que les concentrations molaires de Ag^0 et AgCl sont égales, ce qui est donc une surestimation de la quantité réelle d'AgCl formé en solution. En utilisant la densité de chacune des composantes (ρAg^0 = 10.49

g/cm^3 et ρAgCl = 2.17 g / cm^3) et la taille des particules estimées par XRD ($\Phi Ag^0 \approx 20$ nm et ΦAgCl ≈ 200 nm), nous pouvons finalement conclure que la quantité de grains Ag° est au moins 400 fois supérieure à celle des grains d'AgCl, i.e. le substrat est recouvert de très nombreuses petites particules Ag^0 et de très rares grosses particules d'AgCl, ceci malgré une teneur molaire en AgCl non négligeable. En fait, si les analyses EDX réalisées par MEB à faibles grossissement ont permis de déceler le chlore sous forme d'AgCl, la rareté des particules AgCl ne nous a jamais permis de les observer par MEB-FEG à fort grossissement. Compte tenu de leur rareté nous pouvons donc penser que les particules AgCl auront à priori une influence négligeable sur l'activité anti-bactérienne. Pour vérifier ce dernier postulat, des échantillons textiles ont été imprégnés par des suspensions (Ag^0-TiO_2-AgCl) en vue d'une évaluation anti-bactérienne préliminaire.

V.A.VI.3 Influence d'AgCl sur le comportement anti-bactérien des textiles fonctionnalisés

Les suspensions ont été élaborées dans des conditions où la concentration d'$AgNO_3$ est fixe (0.5×10^{-3} M) et les concentrations de TiO_2 varient entre 0.24×10^{-3} M et 2.4×10^{-3} M. Des échantillons TDV (coton/polyester) ont ensuite été imprégnés par pad-coating et des tests anti-bactériens ont été réalisés au LMGP sur la bactérie modèle *E. Coli*.

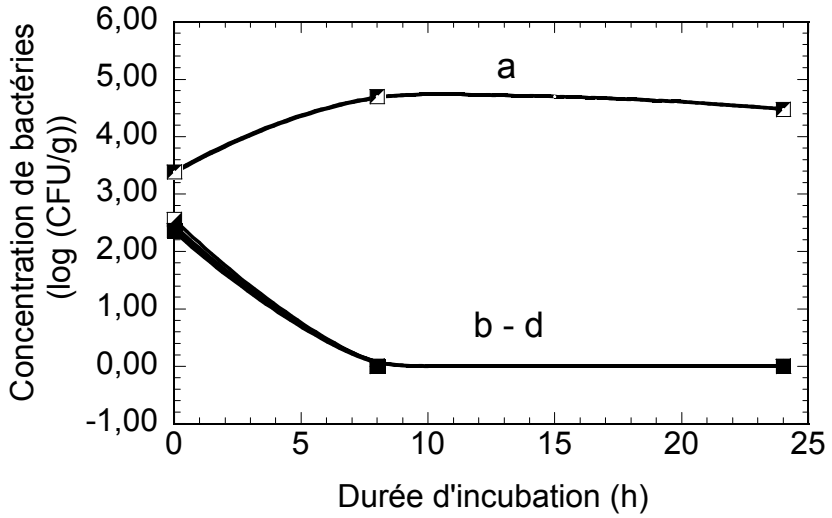


Figure VA-9 : *Cinétiques d'évolution bactérienne sur textile contrôle (a) et textiles fonctionnalisés par des solutions avec une concentration $AgNO_3$ fixe (0.5×10^{-3}M) et des concentrations TiO_2 variables (0.24×10^{-3} M (b), 1.2×10^{-3} M (c) et 2.4×10^{-3} M (d)).*

Comme nous l'avons vu au chapitre IV, les textiles nus ou imprégnés de TiO_2 seul, ne présentent aucun comportement anti-bactérien. A l'inverse, la figure VA-9 montre que, pour les trois concentrations en TiO_2 testées, les bactéries sont totalement et similairement détruites après 8 heures d'incubation. Si nous considérons que le teneur en chlore est proportionnelle à la concentration en TiO_2 (figure VA-8) et que le chlore est entièrement présent sous forme AgCl, un simple calcul montre que, dans les conditions illustrées dans la figure VA-9, la teneur en AgCl varie par un facteur 7 tandis que la teneur en Ag^0 ne varie que par un facteur 2. En d'autres termes, bien que la teneur en AgCl varie beaucoup plus que la teneur en Ag^0, la figure VA-9 ne montre pas de différences dans les comportements anti-bactériens. On peut donc en conclure que la présence d'AgCl n'influence pas significativement l'activité anti-bactérienne des tissus imprégnés. Cette activité négligeable des particules AgCl peut non seulement découler de leur faible nombre, comme déduit précédemment, i.e. la couverture des fibres textiles par ces particules est insuffisante pour produire une activité significative, mais elle peut également s'expliquer par le fait que les grosses particules AgCl présentent une surface spécifique (surface active) bien plus faible que celles des NPs Ag^0. En résumé, nous pouvons supposer que les activités mesurées découlent essentiellement de la présence des nanoparticules d'argent métallique : les particules AgCl distribués localement sur le textile ne peuvent interagir qu'avec quelques bactéries ponctuelles alors que les particules Ag° mieux distribuées sur la totalité du textile interagiront intégralement avec les bactéries. En fait, il est même possible que les particules AgCl ne jouent aucun rôle. En effet, ces particules ont été mises en évidence (XRD, EDX) en imprégnant des substrats de silicium par la méthode de la goutte déposée. Or, lors d'une imprégnation des textiles par pad-coating, il est possible que les grosses particules AgCl décantent rapidement au fond du bain d'imprégnation, auquel cas elles ne se déposeraient pas sur les fibres textiles. De fait, des mesures EDX réalisés sur des textiles imprégnés de suspensions Ag^0-TiO_2 ne nous ont jamais permis de détecter une présence significative du chlore. Nous considèrerons donc par la suite que nos textiles sont majoritairement, voire exclusivement, imprégnés de NPs métalliques Ag^0. Toutes ces conclusions nous confortant dans l'intérêt des NPs Ag^0, nous avons donc poursuivi nos études afin d'optimiser nos suspensions mixtes Ag^0-TiO_2.

V.A.V Stabilité des NPs d'Ag en solution liquide

D'un point de vue applicatif, une stabilité raisonnable au cours du temps des NPs formées en solution, i.e. la prévention de leur décantation, est un aspect important à étudier puisque il détermine l'utilisation reproductible de notre suspension sur le long terme. D'une part, nous avons observé que les suspensions découlant d'une forte concentration en $AgNO_3$ n'exhibent pas une bonne stabilité dans le temps. D'autre part, les data ont montré que la présence des NPs de TiO_2 impacte fortement la stabilité des suspensions au cours du vieillissement. Comme déjà mentionné et illustré dans la figure V-5a, pour une concentration d'$AgNO_3$ fixée à 0.5×10^{-3} M, une solution avec une faible concentration en TiO_2 (0.24×10^{-4} M) décante rapidement durant l'exposition UV. La figure VA-10 illustre les variations de l'intensité de la bande RPS à 420 nm pendant le vieillissement de trois solutions précédemment exposées à la lumière UV pendant 60 min avec une concentration en $AgNO_3$ fixée à 0.5×10^{-3} M et des concentrations en TiO_2 variant de 2.4×10^{-4} à 2.4×10^{-3} M.

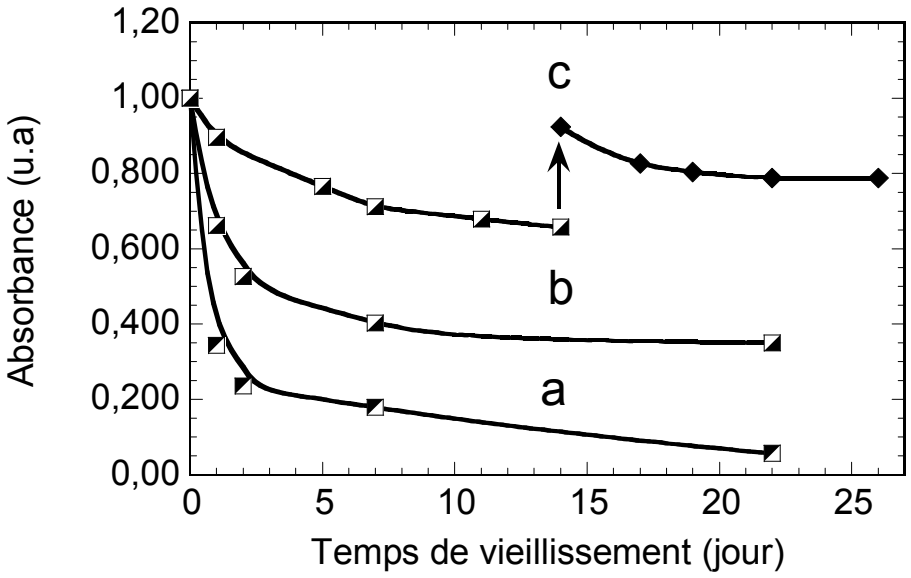


Figure VA- 10: *Evolutions d'intensité au cours du temps de la bande RPS à 420 nm pour des solutions exposées à la lumière UV pendant 60 min avec une concentration en $AgNO_3$ de 0.5×10^{-3} M et une concentration en TiO_2 de 0.24×10^{-3} (a), 1.2×10^{-3} (b), et 2.4×10^{-3} M (c). La bande RPS a été normalisée par rapport à celles mesurée avant vieillissement. La flèche montre le moment où l'agitation magnétique de la solution a été réalisée.*

Tout d'abord, une observation visuelle de la solution présentant la plus faible quantité de TiO_2 (2.4 x10^{-3}M) montre que cette solution décante rapidement pendant le vieillissement. Cette décantation induit une chute rapide et une quasi extinction de la bande RPS (figure VA-10a), i.e. une décantation quasi-totale des NPs Ag^0. Les figures VA-10b et c montrent qu'une augmentation de la quantité de TiO_2 ralentit fortement la chute d'intensité de la bande RPS. Un vieillissement de deux semaines des solutions avec des concentrations en TiO_2 de 1.2 × 10^{-3} et 2.4 × 10^{-3}M diminue l'intensité de la bande de RPS respectivement de 60% et 30%, ce qui indique une décantation réduite des NPs d'argent. Pour un temps de vieillissement plus long, aucune décantation supplémentaire n'a été observée dans le cas de ces deux solutions, qui restent naturellement stables pendant plusieurs semaines additionnelles. La figure VA-10c montre aussi que, pour la solution élaborée avec la plus forte concentration de TiO_2 étudiée dans ce travail (2.4 × 10^{-3} M), une agitation magnétique courte de 10 min est suffisante pour retrouver l'intensité initiale de la bande RPS, i.e. pour régénérer la solution. Ces données montrent que, au-delà d'une certaine valeur seuil du rapport molaire $TiO_2/AgNO_3$, les suspensions Ag^0–TiO_2 résultantes peuvent être stabilisées à long terme. Ainsi, les NPs de TiO_2 n'agissent pas seulement comme des réactifs de photoréduction, mais jouent aussi le rôle d'agents de stabilisation similairement à ce qui est reporté dans la littérature pour des agents organiques utilisés dans les procédés de réduction chimique ou photochimique. Comme mentionné précédemment, les sols de CS pure exhibent une bonne stabilité dans le temps, ce qui est attribué à des effets de répulsion électrostatique entre les NPs de TiO_2 chargées positivement et formées dans une solution acide (voir chapitre II) [15]. Nous supposons que ces effets de répulsion électrostatique peuvent aussi contribuer à la stabilisation des NPs d'Ag^0, à condition que le ratio molaire initial $TiO_2/AgNO_3$ dans la solution soit proche d'une valeur seuil optimale. Pour les conditions illustrées dans la figure VA-10, nous pouvons déduire une valeur seuil correspondant à un rapport molaire $TiO_2/AgNO_3$ d'environ 5. En se basant sur les aspects de métallisation et de stabilité illustrés dans les figures VA-3 à 6 et VA-10, nous pouvons donc définir, en l'état actuel de ce travail, des conditions d'élaboration optimisées résultant d'une solution exposée à la lumière UV pendant 60 min avec des concentrations respectives d'$AgNO_3$ et de TiO_2 de 0.5 × 10^{-3} M et 2.4 × 10^{-3} M. Cette solution optimisée a ensuite fait l'objet de différentes études complémentaires afin de mieux caractériser les propriétés physico-chimiques et structurales des NPs d'argent métallique qui en découlent.

V.A.VI Caractérisations chimiques, structurales et morphologiques

V.A.VI.1 Degré de métallisation des NPs d'argent

Des analyses chimiques des particules d'argent formées en solution ont tout d'abord été réalisées par XPS. La figure VA-11 montre le spectre typique du doublet Ag3d sur un substrat de silicium imprégné par la suspension Ag^0-TiO_2 optimisée. Les composantes Ag3d5/2 et Ag3d3/2 de ce doublet sont respectivement décrites par des énergies de liaison d'environ 368 et 374 eV. La position des pics XPS peut, en principe, fournir des informations sur le degré d'oxydation des métaux nobles. Toutefois, dans le cas de l'argent, les données de la littérature montrent que les énergies des pics Ag3d5/2 de l'argent métallique (Ag^0) et de l'argent dans son état d'oxydation le plus probable (Ag_2O) se situent dans une gamme très étroite de 367.6-368.3 eV [28], qui ne permet pas de tirer des conclusions fiables sur le degré d'oxydation des NPs d'argent. Pour cette raison, le paramètre Auger modifié a été étudié.

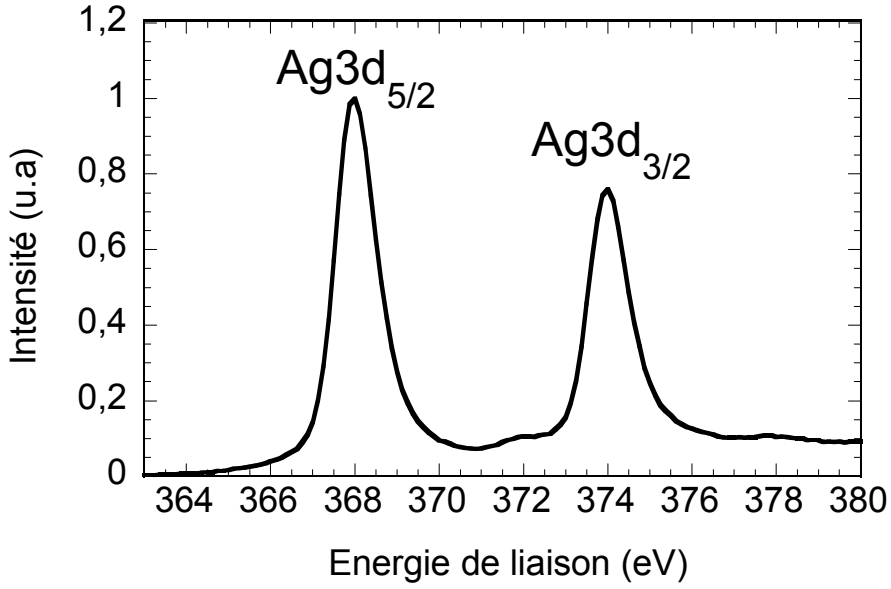


Figure VA- 11: *Spectre XPS du doublet Ag3d mesuré pour des NPs d'argent dispersées sur substrat de silicium. Le spectre est normalisé par rapport à l'intensité du pic Ag3d5/2.*

Comme mentionné précédemment (voir chapitre III), ce paramètre dépend de la somme de l'énergie de liaison des photoélectrons Ag3d5/2 et de l'énergie cinétique de l'électron Auger AgM4N45N45. Des valeurs du paramètre Auger de l'ordre de 725,8 – 726 eV ont été mesurées de manière reproductible sur plusieurs échantillons. Cette reproductibilité a démontré la détermination précise de ce paramètre. Les données fournies par la littérature montrent que l'argent dans ses formes oxydées Ag_2O ou (moins probable) AgO se caractérise par un paramètre Auger dans la gamme de 724 - 724.8 eV, tandis que l'argent métallique se caractérise par un paramètre Auger dans la gamme de 726 - 726.3 eV [29-31]. Les valeurs mesurées sur nos échantillons semblent donc assez proches de celles mentionnées pour l'argent métallique. Cependant, nos valeurs de paramètre Auger, légèrement plus faibles que celles mentionnées par la littérature pour l'argent métallique, suggèrent un faible degré d'oxydation qui dépeint probablement la formation d'une couche d'oxyde à la surface des NPs métalliques. Ainsi, les données XPS appuient les conclusions déjà tirées des études par spectroscopie UV / Visible et XRD montrant que des particules d'argent métallique ont bien été formées en suspension liquide. En se basant sur ces différentes observations, nous concluons que la photoréduction d'$AgNO_3$, i.e. la réaction de photo-métallisation, a probablement atteint son terme dans les conditions étudiées dans ce travail.

V.A.VI.2 Aspects morphologiques des NPs d'Ag^0

La figure VA-12 illustre des images TEM de particules déposées sur une grille de carbone (voir chapitre III) à partir de la suspension liquide optimisée Ag^0–TiO_2. En raison d'effets de contraste de poids moléculaire, les particules d'argent sont supposées produire des zones plus sombres que celles de TiO_2. Les taches plus foncées observées sur l'image à faible grossissement de la figure VA-12a sont ainsi attribuées à des particules métalliques d'argent alors que les taches grises doivent correspondre à des zones riches en TiO_2.

.

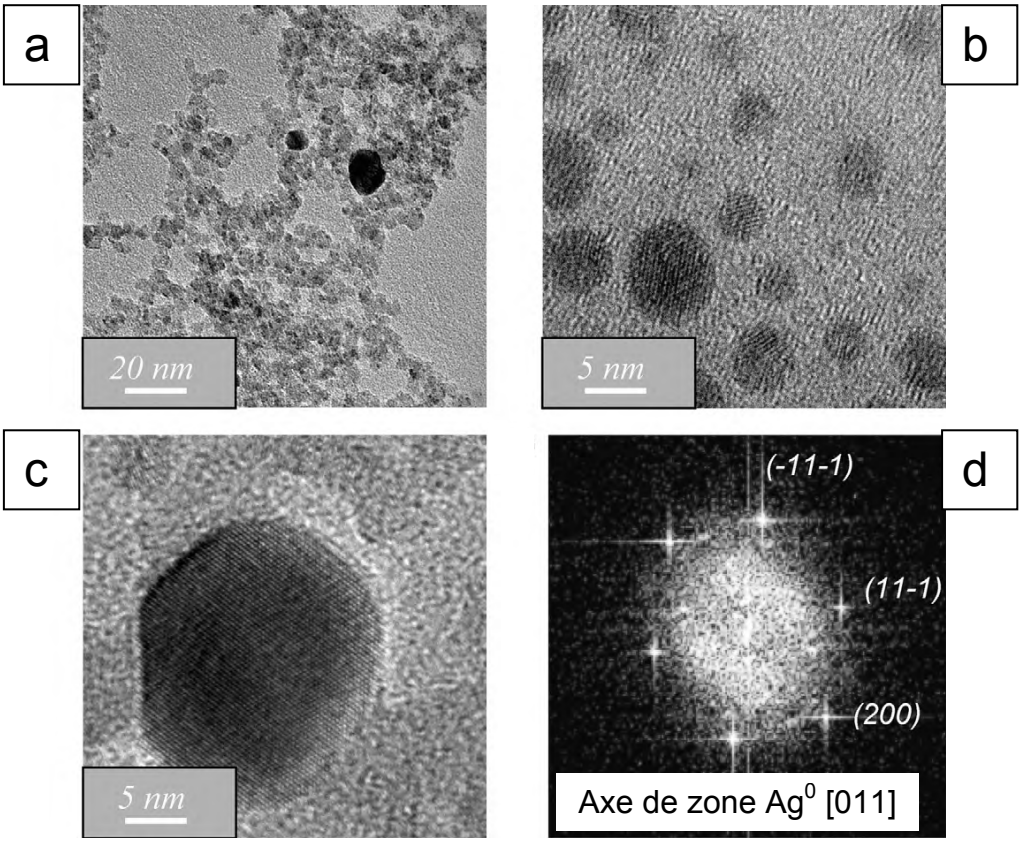


Figure VA- 12 : *Image TEM à faible grossissement de particules Ag^0 (contrastes noirs) et TiO_2 (contrastes gris) (a) et images HRTEM de NPs Ag^0 (b et c). La figure VA-12d illustre un cliché de diffraction déduit par FFT de l'image HRTEM représentée dans la figure VA-12c.*

A partir de l'analyse de plusieurs images TEM à faible grossissement et HRTEM à fort grossissement, il a été déduit que la plupart des particules d'argent ont un diamètre compris entre 2 et 15 nm. De plus, les plans réticulaires observés dans les images HRTEM des figures VA-12b et c confirment l'état cristallin des particules d'argent déjà mis en évidence par XRD. L'état cristallin est illustré plus clairement dans la figure VA-12d qui montre le cliché de diffraction provenant d'une FFT de l'image HRTEM présentée dans la figure VA-12c. Une indexation de ce cliché permet de caractériser une particule orientée selon l'axe de zone [011] de la structure CFC de l'argent métallique. Les taches blanches observées sur ce cliché sont attribuées à trois familles de plans réticulaires de cette structure, i.e. les plans (-111), (11-1) et (200). L'analyse de différents clichés a permis une indexation systématique dans la structure CFC de l'argent métallique. Ces observations confirment encore une fois l'état métallique des

NPs d'argent formées par réduction photocatalytique. Des particules de TiO_2 dans leur structure cristalline anatase ont également été clairement mises en évidence à partir de FFT de différentes images HRTEM (non illustré ici).

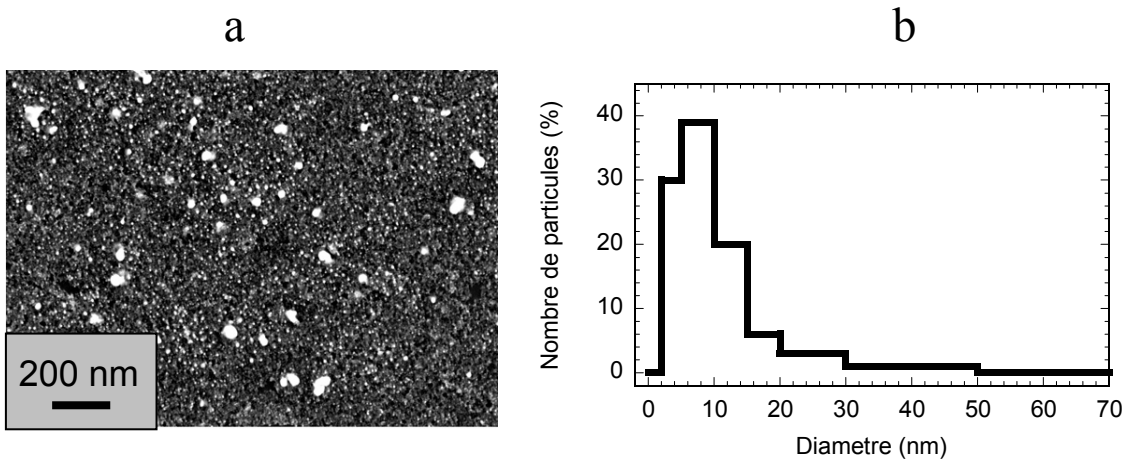


Figure VA- 13 *: Image MEB-FEG de NPs d'argent (taches blanches) dispersées sur un substrat de silicium (a) et histogramme de distribution de taille des NPS Ag^0 correspondantes (b).*

La figure VA-13 montre une image MEB-FEG typique d'un substrat de silicium recouvert de particules issues de la suspension optimisée Ag^0-TiO_2. En raison du contraste de poids moléculaire entre les particules Ag^0 d'une part et les NPs TiO_2 ainsi que le substrat de silicium d'autre part, les taches blanches observées dans cette image sont attribuées à des nanoparticules d'argent. Nous constatons que les particules d'argent ne revêtent pas le substrat de façon continue, mais sont dispersées uniformément à sa surface. Quelques grosses particules (plusieurs dizaine de nanomètres) peuvent aussi être mises en évidence sur cette figure alors qu'elles n'étaient pas observées par TEM. Toutefois, comme illustré dans la figure VA-13b, un comptage réalisé par analyse de l'image MEB-FEG illustrée dans la figure VA-13a confirme la distribution étroite de taille des NPs d'argent déjà déduite des images TEM, puisque 90% de ces NPs ont des diamètres compris entre 2 et 15 nm. Cette petite taille participe probablement à son tour à la faible décantation de nos suspensions optimisées. Il est intéressant de mentionner que des particules Ag^0 de petite taille ont été décrites comme étant très efficaces contre la bactérie *E. coli* [32-33]. En fait, les effets de petite taille sont souvent reportées comme étant à l'origine d'une meilleure réactivité des nanoparticules d'argent

métalliques [32, 34]. Cette réactivité est discutée dans la partie qui suit dans le cas de textiles imprégnés à partir de nos suspensions optimisées.

Partie V.B : Extrapolation à des supports textiles et évaluation de l'activité anti-bactérienne

Dans cette partie, la suspension liquide d'Ag^0-TiO_2 optimisée dans la partie A a été extrapolée à l'imprégnation des textiles modèles TDV (65% coton-35% polyester) par notre procédé de pad-coating (voir détails au chapitre III). Des tests plus ponctuels ont également été réalisés sur des textiles modèles EMC (75% coton-16% gomme-9% polyamide). Tout d'abord, nous présentons des caractérisations préliminaires réalisées pour mieux comprendre les mécanismes qui entre en jeu lors de l'imprégnation des solutions sur les fibres textiles. Des caractérisations fonctionnelles (photocatalyse, activité anti-bactérienne…) seront ensuite présentées et discutées. Nous terminerons par une évaluation de l'accrochage des NPs à la surface des fibres textiles.

V.B.I Extrapolation sur supports textiles

V.B.I.1 Caractérisation par MEB-FEG

Des caractérisations MEB-FEG ont été réalisées sur des textiles TDV imprégnés par la suspension de NPs optimisée. Les images qui en découlent sont illustrées dans la figure VB-1. Des effets de contrastes topologiques et chimiques permettent de localiser les NPs TiO_2 et Ag^0 sur les fibres. L'image à faible grossissement de la figure VB-1b montre que les fibres textiles sont couvertes par des ilots de matière (cf. flèche) correspondant à un mélange composite Ag^0-TiO_2. L'image à fort grossissement de la figure VB-1c montre que, similairement à ce qui a été observé sur silicium (partie A), les particules d'argent (cf. taches blanches) constitutives de ces ilôts ne recouvrent pas continuellement les fibres textiles, mais sont plutôt uniformément dispersées à la surface des fibres. La taille des particules Ag^0 illustrées dans la figure VB-1c est assez semblable à celle illustrée dans la figure VA-13a pour un substrat de silicium. Cependant, les particules les plus petites observées précédemment sur silicium (figure VA-13a) ne peuvent pas être appréciées dans la figure VB-1c après imprégnation des textiles, ce qui est probablement dû à certaines limitations dans la sensibilité du MEB-FEG à pression contrôlée utilisé pour caractériser des échantillons textiles. Les observations MEB-FEG ont été complétées par des analyses EDX sur les mêmes

textiles. Ces analyses montrent que le ratio atomique Ti/Ag est d'environ 5 (non illustré ici). Ce résultat suggère que, dans notre procédure d'imprégnation de textile, les NPs de TiO_2 et Ag^0 ont été déposé au prorata des concentrations de TiO_2 et d'argent dans la solution mixte.

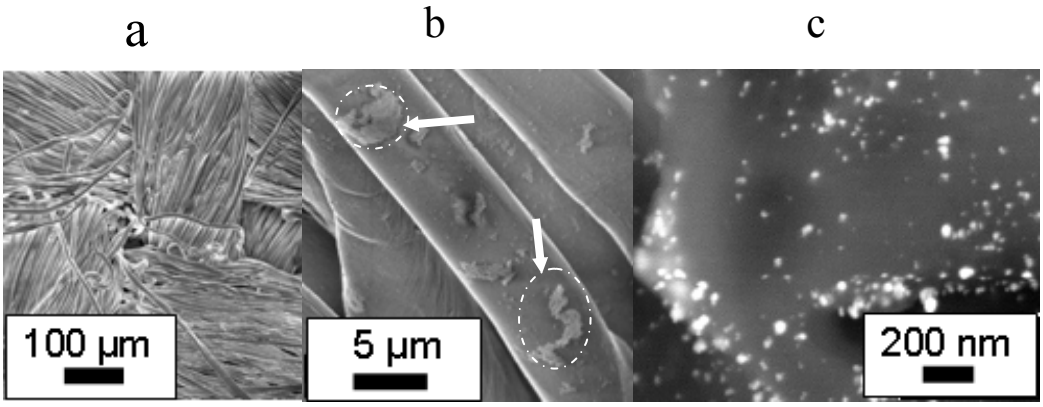


Figure VB- 1: *Images MEB-FEG d'un textile TDV nu (a) imprégné de la suspension optimisée (concentration en $AgN0_3$ = 0.5 × 10^{-3} M et en TiO_2 = 2.4 × 10^{-3} M) : image à faible grossissement (b) et à fort grossissement (c). Sur la figure VB-1b, les flèches indiquent des zones fibreuses recouvertes.*

Pour fournir un premier aperçu sur le rendement de notre protocole d'élaboration/imprégnation, des mesures par pesée ont été réalisées sur cinq échantillons textiles TDV (4x10 cm^2), avant et après la procédure d'imprégnation/essorage (sans séchage à 110°C), dans des conditions atmosphériques naturelles (T ~ 20°C et RH ~ 40%). Ainsi, le taux de reprise de la solution de finissage normalisé par rapport au poids du textile nu a été évalué à 67 ± 4 %. A partir de cette valeur moyenne, en tenant compte de la concentration d'Ag^0 dans la solution, i.e. en supposant que la réaction de photo-métallisation est complète dans la solution après 60 min d'exposition UV et en tenant compte du fait que le rapport molaire AgCl/Ag^0 pour cette solution est de 70% (cf. figure VA-8), mais que seules les NPs Ag^0 imprègnent le textile (cf. partie A), nous pouvons finalement évaluer la quantité d'Ag^0 imprégné par unité de surface du textile à environ 0.7 × 10^{-2} g/m^2. Cette évaluation par pesée, ainsi que les premières observations par MEB-FEG, indiquent d'une façon générale qu'une quantité significative de Ag^0 a été déposée sur les fibres textiles. Mais ces mesures ne permettent pas de savoir si la matière se dépose de la même façon sur les différentes fibres.

Pour répondre au moins partiellement à cette question, des études par spectroscopie micro-Raman ont été réalisées.

V.B.I.2 Etudes par spectroscopie micro-Raman

La spectroscopie micro-Raman nous a permis de caractériser la présence des NPs Ag^0-TiO_2 à la surface des textiles TDV. Les spectres Raman de fibres non fonctionnalisées sont tout d'abord illustrés dans les figures VB-2 et 3. Il est important de mentionner que les spectres Raman illustrés dans ces figures correspondent à des tendances vérifiées sur plusieurs mesures. L'indexation des bandes Raman observées dans la gamme spectrale 200 - 1700 cm^{-1} montre que la spectroscopie Micro-Raman permet une analyse quasi-sélective des fibres coton (liaisons cellulosiques) et polyester (liaisons polymériques) constitutives des tissus TDV. Une sélectivité totale n'est toutefois pas envisageable car la transmission (la diffusion) de la lumière à travers (par) la fibre analysée conduisent à une détection partielle des fibres voisines de nature différente.

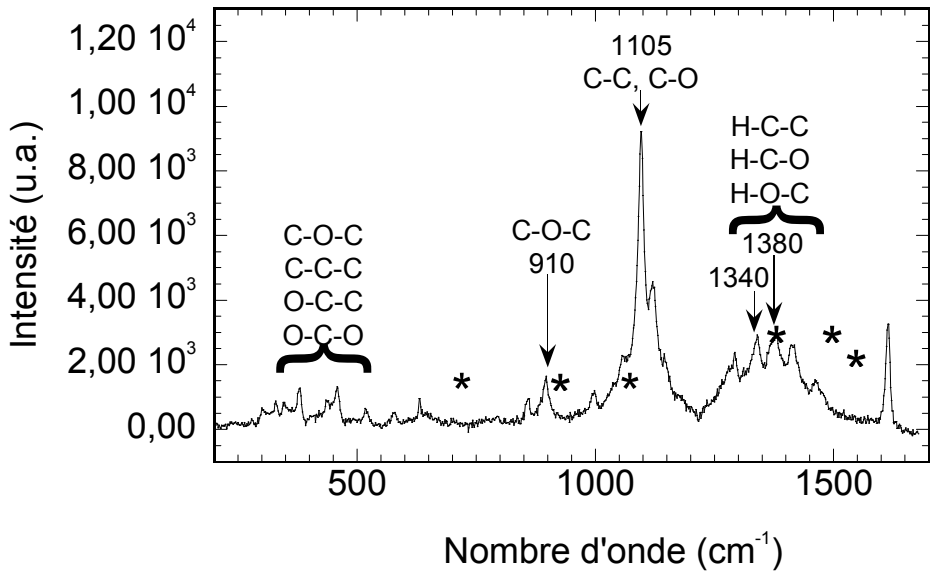


Figure VB- 2: *Spectre Raman d'une fibre coton (groupements cellulosiques) constitutive du textile TDV. L'indexation des bandes Raman est basée sur les travaux référencés en [35]. Les astérisques non indexés indiquent une composante secondaire PET du textile.*

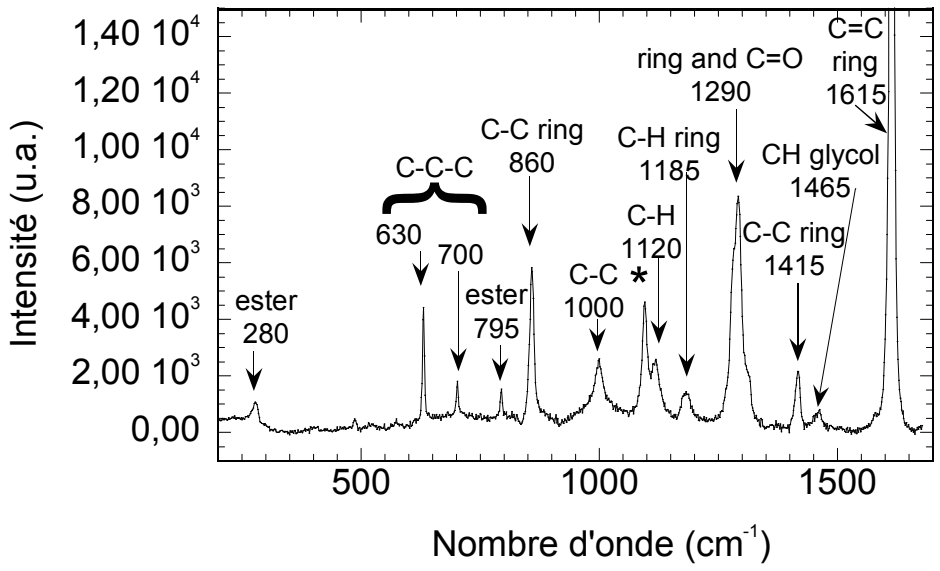


Figure VB- 3: *Spectre Raman d'une fibre PET constitutive du textile TDV. L'indexation des bandes est basée sur les travaux référencés en [35-37]. L'astérisque non indexé indique une composante coton secondaire du textile.*

Les textiles ont ensuite été revêtus en une seule imprégnation à partir de CS de concentrations variables en TiO_2. La bande Raman principale du TiO_2 anatase (mode Eg) est détectée à environ 150 cm^{-1}. La spectrométrie micro-Raman montre sans ambiguïté que le TiO_2 est déposé préférentiellement sur les fibres coton. En effet, sur ce type de fibre, l'intensité du mode Eg de l'anatase croit continument en augmentant la concentration de TiO_2 en solution (figure VB-4a à c), ce qui traduit une augmentation du taux d'imprégnation sur les fibres coton. Par contre, pour une même concentration de TiO_2 en solution (0.24 M), le mode Eg détecté sur fibre de polyester (figure VB-4d) apparaît extrêmement peu intense comparé au même mode détecté sur fibre de coton (figure VB-4c).

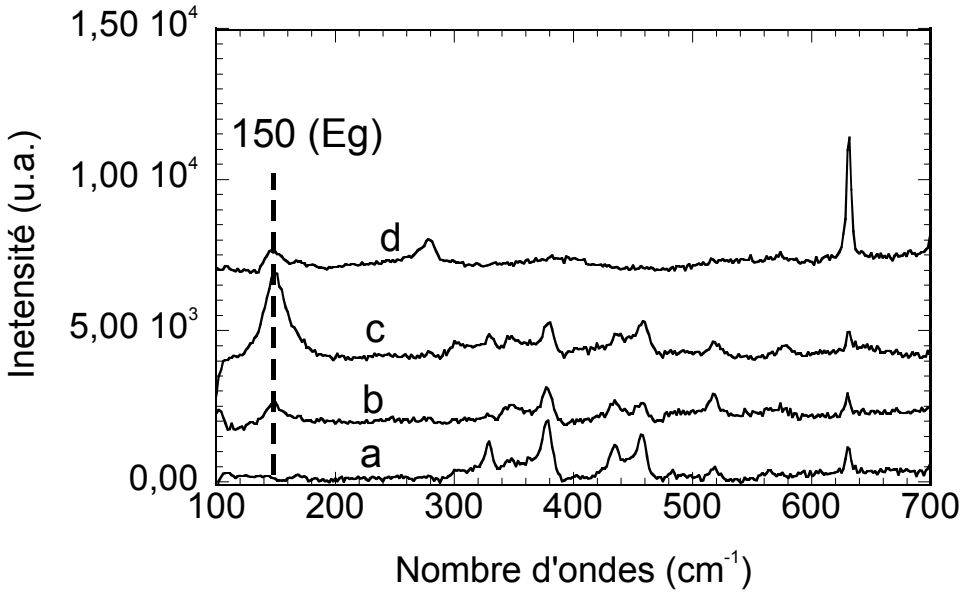


Figure VB- 4 : *Spectres Raman de fibres de coton revêtues de TiO_2 à partir de suspensions CS de concentration variable : 0.0024M (a), 0.024M (b), 0.24M (c), et de fibres en polyester revêtues de TiO_2 (0.24M) (d). Le mode Raman principal du TiO_2 anatase est indexé. Les autres bandes correspondent au support textile.*

Les textiles TDV ont finalement été revêtus en dix imprégnations à partir de nos solutions mixtes Ag^0- TiO_2 optimisées, i.e. issues d'une concentration en $AgNO_3$ de 0.5×10^{-3} M et en TiO_2 de 2.4×10^{-3} M. Des spectres Raman acquis sur différentes fibres coton sont représentés dans la figure VB-5. À des fins de comparaison, un spectre issu d'une solution pure de TiO_2 de concentration 0.24 M (une seule imprégnation) est également représenté sur cette figure. La présence de particules d'argent exacerbe considérablement le signal Raman du TiO_2, ce qui met en évidence un effet SERS. En effet, en présence d'argent et pour une quantité de TiO_2 imprégné 10 fois inférieure (en tenant compte du nombre d'imprégnations et de la concentration de TiO_2 en solution), le signal Raman du TiO_2 (mode Eg à ~ 150 cm^{-1}) est 1 à 4 fois supérieur à celui mesuré en l'absence d'argent, soit une amplification par un facteur 10 à 40. Cette intensification permet également de mieux détecter des bandes de vibration additionnelles du TiO_2 anatase dans la gamme spectrale 100-700 cm^{-1} (figure VB-5b) qui n'apparaissent pas dans les spectres acquis en l'absence d'argent (figure VB-5a). Une telle intensification n'a pas pu être mise en évidence sur des fibres polyester (non illustré ici). Ainsi, si la spectroscopie Raman ne permet pas de mettre directement en évidence la présence

des NPs Ag^0, l'intensification du signal TiO_2 par effet SERS démontre clairement leur présence, et ceci préférentiellement sur les fibres coton qui constituent la composante majoritaire des tissus TDV. Les études Raman n'ont pas été effectuées sur des tissus EMC, mais le coton constituant la composante majoritaire des deux tissus, il est probable que des conclusions identiques puissent être tirées. Toutefois, les spectres de la figure VB-5b montrent aussi que l'intensité du signal Raman fluctue fortement d'une mesure à une autre, ce qui illustre que les particules de TiO_2 (et Ag°) ne recouvrent pas continûment les fibres textiles et ne peuvent être quantifiées de façon reproductible avec une sonde locale telle que la spectrométrie micro-Raman.

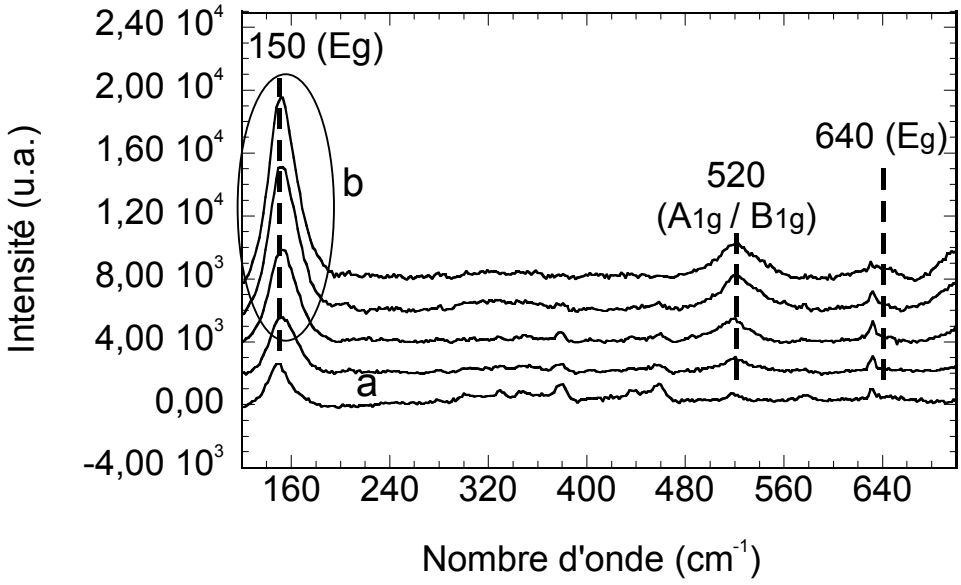


Figure VB-5 *: Signal Raman d'une fibre coton imprégnée avec une solution concentrée en TiO_2 pur (0.24 M, une seule imprégnation) (a) et avec une solution beaucoup plus diluée (2.4 × 10^{-3} M, dix imprégnations) mais en présence d'argent (b). Dans ce dernier cas, des mesures réalisées sur plusieurs fibres sont illustrées. Les modes Raman principaux du TiO_2 anatase sont indexés. Les autres bandes correspondent au support textile.*

V.B.II Caractérisations fonctionnelles

V.B.II.1 Etudes préliminaires

a) Propriétés photocatalytiques sur textile

La littérature mentionne des fonctionnalités auto-nettoyantes et/ou photobiocides découlant de l'activité photocatalytique de revêtements TiO_2 sous exposition à un rayonnement UVA [33]. Dans ce travail préliminaire, nous nous sommes donc intéressées à l'évaluation de l'activité photocatalytique de textiles TDV et EMC imprégnés par notre CS de TiO_2. Pour cela, les deux textiles ont été imprégnés avec une suspension de TiO_2 (0.24 M) puis séchés à 110°C pendant 10 min. Tout d'abord, il est important de noter que l'imprégnation de TiO_2 ne modifie ni le toucher ni l'aspect visuel des textiles fonctionnalisés.

Des tests d'activité photocatalytique en solution liquide ont ensuite été réalisés selon le protocole de mesure détaillé dans le chapitre III. Les résultats illustrés dans la figure VB-6 démontrent la très forte activité photocatalytique des échantillons textiles imprégnés. Cette activité, i.e. la pente déduite des variations cinétiques illustrées sur les figures VB-6a et b, est deux à quatre fois supérieure à celle mesurée sur une couche mince standard de TiO_2 (épaisseur d'environ 300 nm) déposée sur un substrat plan de silicium (figures VB-6c). Ceci provient de la structure fibreuse des échantillons textiles qui leur confère une grande surface spécifique par rapport à un support plan. Cette surface spécifique permet non seulement d'imprégner une très forte quantité de photocatalyseur (des pesées indiquent une masse par unité de surface de 8.10 g/m^2 sur TDV et 14.30 g/m^2 sur EMC) mais, elle favorise également une plus grande surface de contact entre le photocatalyseur et la molécule à décomposer en solution liquide. Nos résultats démontrent donc la faisabilité d'une fonctionnalité auto-nettoyante et/ou photobiocide qui pourrait être exploitées pour des applications touchant l'industrie textile dans des atmosphères où la lumière UV est présente. Toutefois, les applications visées dans le projet ACTIPROTEX et dans le cadre de ce travail de thèse concernant essentiellement des applications indoor, elles ne supposent pas une exposition importante aux UV lors des conditions d'usage des produits textiles. Nous n'avons donc pas poussé plus loin ces études. Dans ce qui suit, nous nous focaliserons uniquement sur l'évaluation de l'activité anti-bactérienne induite par les nanoparticules d'argent métallique.

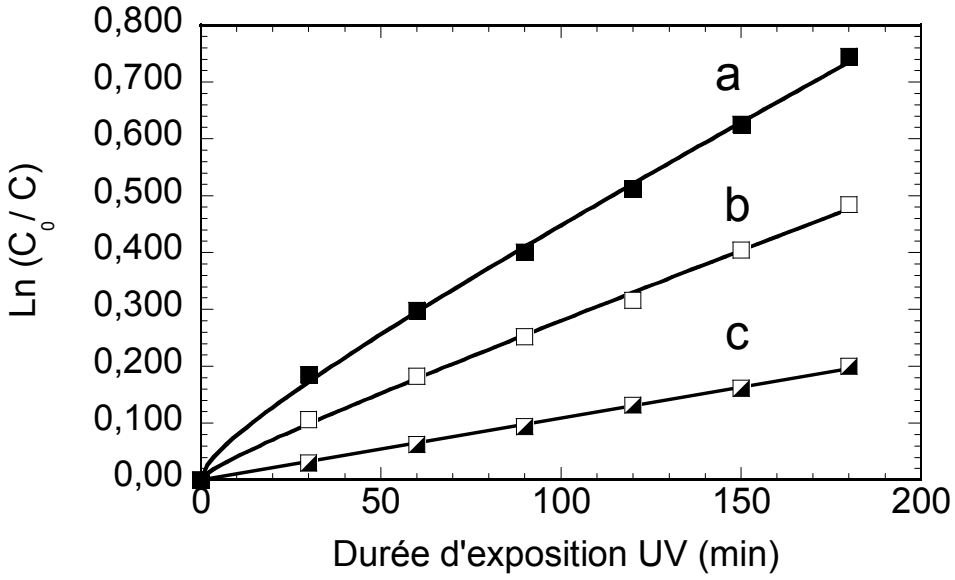


Figure VB- 6 : *Cinétiques de décomposition photocatalytique de l'orange G mesurées dans le cas de tissus en coton/polyamide (EMC) (a) et coton/polyester (TDV) (b), imprégnés de solution CS pure, et d'un substrat de silicium revêtu d'une couche continue d'environ 300 nm en épaisseur (c).*

b) Effet de vieillissement sur des textiles fonctionnalisés

Avant de procéder à une évaluation approfondie de l'activité anti-bactérienne induite par les NPs d'Ag^0, il est important de vérifier la durabilité de ces NPs au cours du temps après imprégnation sur textiles. Cet effet de vieillissement a donc fait l'objet d'études préliminaires sur des textiles TDV. Ces études ont tout d'abord montré que l'imprégnation d'une solution optimisée conduit à une coloration brunâtre du textile (figure VB-7b) initialement blanc (figure VB-7a). Cette coloration découle d'effets de plasmon induits par les NPs Ag° imprégnées en trop forte quantité (cf. les spectres optiques illustrés dans les figures VA-2 à VA-6). À l'inverse, la figure VB-7c montre qu'une dilution de la solution optimisée permet de réduire la quantité d'Ag^0 imprégné par un facteur 5 dans de l'éthanol et annule les effets de coloration, souvent indésirables dans les applications visées. Nous reviendrons plus tard sur les conséquences de cette réduction du nombre de NPs Ag^0. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons aux effets de coloration.

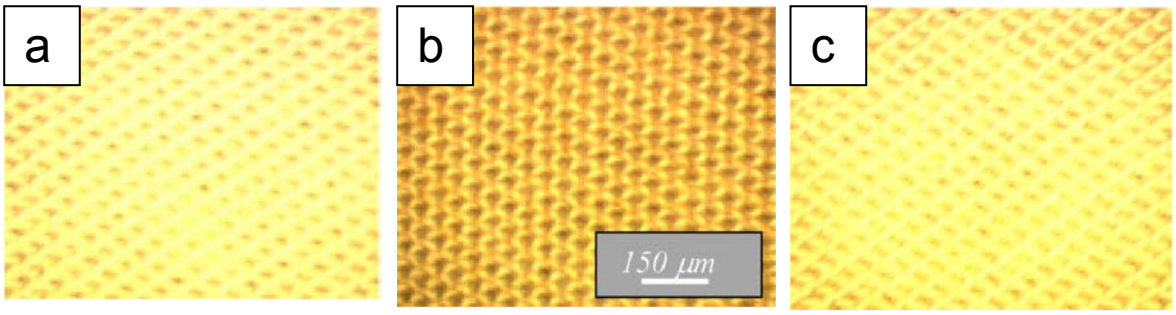


Figure VB- 7 : *Micrographies optiques d'un textile TDV nu (a) et imprégné par la suspension optimisée avant (concentration en Ag^0 de 0.5×10^{-3} M) (b) et après dilution dans l'éthanol par un facteur 5 (concentration en Ag^0 de 0.1×10^{-3} M) (c).*

Nous avons en effet remarqué que cette coloration disparaît partiellement au cours du vieillissement en conditions atmosphériques des textiles imprégnés. Nous avons alors soupçonné un effet d'oxydation des NPs Ag^0 qui annulerait leur RPS. Si les raisons de cette décoloration n'ont pas été clairement élucidées à l'heure actuelle, des études spécifiques menées par XPS (LSA et Science et Surface) ont montré qu'elle ne met pas en œuvre un tel processus d'oxydation. En effet, malgré la sensibilité du paramètre Auger à l'état d'oxydation nous n'avons observé aucune modification de ce paramètre au cours du vieillissement. En l'absence de compréhension des phénomènes de vieillissement nous avons toutefois voulu nous assurer que ces phénomènes n'avaient aucun effet néfaste sur l'activité anti-bactérienne des textiles imprégnés. Des tests anti-bactériens ont donc été réalisés par l'IFTH, sur des textiles TDV imprégnés par la solution optimisée la plus concentrée, en utilisant la bactérie modèle Gram-positive *S. aureus*. Les résultats montrent qu'un vieillissement de deux semaines à l'air ambiant, suffisant pour produire une décoloration des textiles imprégnés, ne s'accompagne d'aucune diminution de leur activité anti-bactérienne (figure V-21). La figure VB-8 montre que l'activité anti-bactérienne semble même augmenter après vieillissement, sans que nous puissions affirmer s'il s'agit d'un effet véritable ou des conséquences de l'erreur expérimentale.

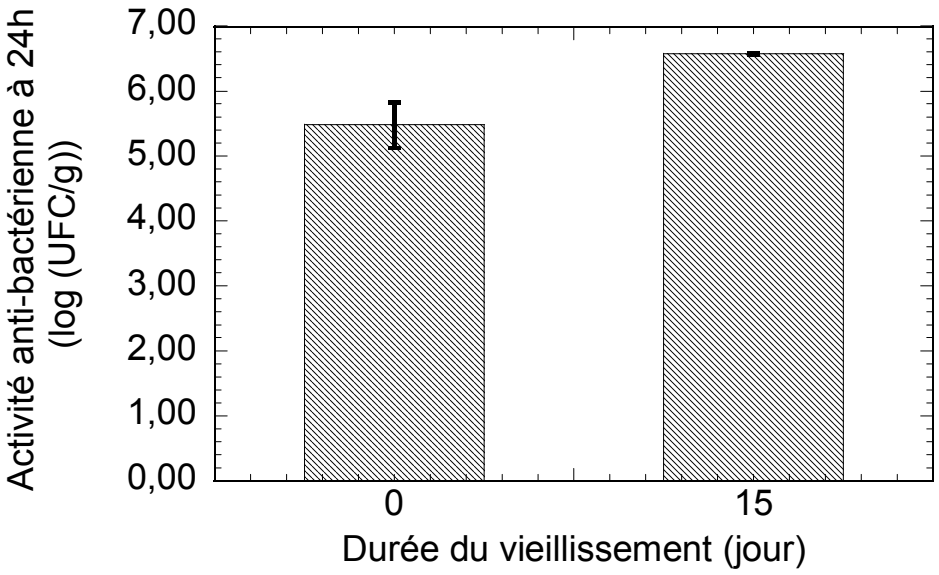


Figure VB- 8 : *Activité anti-bactérienne (S.aureus) à 24h (norme ISO 20743/2005) mesurée sur le textile TDV imprégné de la suspension optimisée avant et après un vieillissement de quinze jours du textile en conditions ambiantes.*

V.B.II.2 Evaluation approfondie de l'activité anti-bactérienne sur textile

Des textiles TDV ont été imprégnés avec la suspension Ag^0-TiO_2 optimisée diluée dans l'éthanol absolu par un facteur 1 à 10. Les tests anti-bactériens ont ensuite été réalisés sur une bactérie Gram- (*E. coli*) et deux bactéries Gram+ (*L. innocua* et *L. monocytogenes*). Comme déjà signalé, le textile nu ainsi que le textile seulement imprégné avec du TiO_2 ne montrent aucun effet anti-bactérien. Ces aspects sont de nouveau illustrés globalement dans la figure VB-9, qui montre typiquement des boîtes de Pétri après 24 h d'incubation d'*E. coli* à la surface des supports textiles. Une population dense de colonies bactériennes apparaît après incubation des bactéries sur le textile contrôle (figure VB-9a) et le textile imprégné seulement par des particules de TiO_2 (figure VB-9b). Au contraire, la figure VB-9c montre qu'aucune bactérie cultivable ne peut être comptée après 24 h d'incubation sur un textile imprégné par une suspension Ag^0-TiO_2. Ainsi, la figure VB-9 fournit une nouvelle illustration de l'efficacité anti-bactérienne des textiles fonctionnalisés par des NPs Ag^0, i.e. l'effet anti-bactérien découle seulement de la présence des NPs Ag^0.

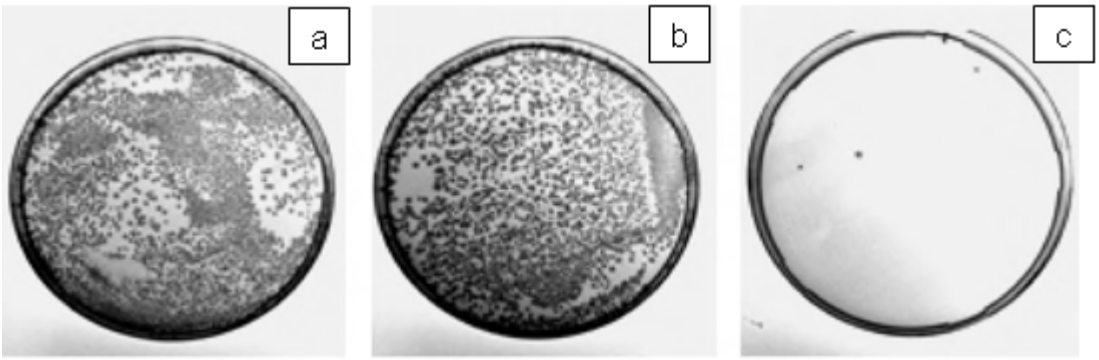


Figure VB- 9 : *observations typiques de boites de Pétri après incubation des bactéries E. coli pendant 24 h à la surface d'un textile contrôle (a), un textile imprégné seulement de NPs TiO_2 (b), et un textile imprégné par une suspension Ag^0–TiO_2 (c).*

L'efficacité anti-bactérienne des NPs d'Ag^0 sur *E. coli* a été plus précisément mise en évidence par l'évaluation du comportement anti-bactérien en fonction du temps d'incubation sur différents échantillons textiles fonctionnalisés (figure VB-10). Les données illustrées dans la figure VB-10 confirment que le textile traité avec des NPs d'Ag^0 est actif contre cette bactérie Gram-négative. Après une incubation courte de 4h, le nombre de bactéries diminue d'environ 4 log (CFU/g), ce qui conduit à l'élimination quasi-totale des bactéries. Aucune bactérie viable n'est détectée lorsque le temps d'incubation augmente de 4 à 24h. On note par ailleurs qu'une réduction de la quantité de NPs Ag^0 imprégnées, induite par la dilution de la suspension Ag^0-TiO_2 par facteur un 1 à 10, ne modifie aucunement la cinétique anti-bactérienne.

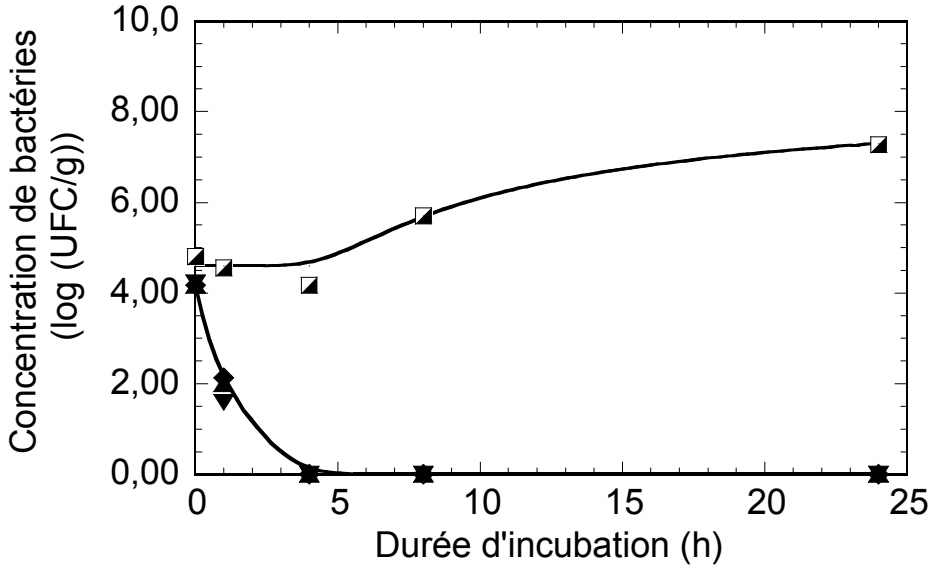


Figure VB- 10 *: Evolution cinétique de la bactérie E. coli à la surface du textile contrôle (◪), et de textiles imprégnés par des suspensions Ag^0–TiO_2 diluées dans l'éthanol par un facteur 1 (▼), 5(▲), et 10 (♦).*

Comme dans le cas de *E. coli*, des tests préliminaires ont indiqué que le textile contrôle ainsi que le textile imprégné seulement avec du TiO_2 n'exhibent aucun effet anti-bactérien contre des bactéries Gram +. Ceci est illustré dans la figure VB-11 pour la souche *L. innocua*. Dans les deux cas, la croissance des bactéries à la surface du textile se traduit par une augmentation d'environ 2 log (CFU/g). La figure VB-12a illustre la cinétique anti-bactérienne des textiles fonctionnalisés par des NPs Ag^0 dans le cas de la bactérie Gram + *L. innocua*. De nouveau, les résultats montrent que les textiles traités avec des NPs d'Ag^0 sont efficaces contre cette bactérie dès les premières heures d'incubation. En effet, après une incubation courte de 4 à 8h, le nombre de bactéries diminue d'environ 4 log (CFU/g), similairement aux résultats obtenus avec *E. coli*, et le nombre de bactéries résiduelles n'est plus que de l'ordre de 0 à 1 log (UFC/g).

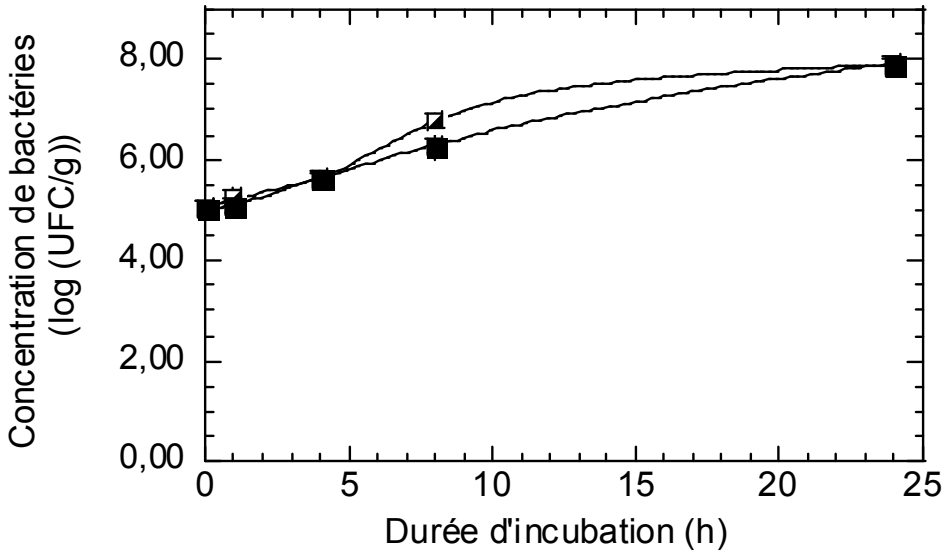


Figure VB- 11: *Evolution cinétique de la bactérie L. innocua à la surface du textile contrôle (◪) et à la surface d'un textile imprégné par une suspension de TiO_2 (2.4×10^{-3} M) (■).*

Cependant, la figure VB-12 montre aussi que l'augmentation de la durée d'incubation induit quelques différences cinétiques par rapport à une bactérie Gram-négative. En effet, pour la bactérie *L. innocua*, le nombre de colonies ré-augmente progressivement depuis une valeur de 0 à 1 log (CFU/g), atteinte après 4 à 8 h d'incubation, jusqu'à une valeur pouvant atteindre 3 log (CFU/g) après 24 h d'incubation. Comme l'indique la figure VB-12, ces tendances ont été vérifiées lors de trois séries de tests. Nous pouvons donc déduire de ces expériences que, dans le cas de la bactérie Gram-positive *L. innocua*, la cinétique anti-bactérienne suit une évolution bi-régime où (i) les bactéries sont tout d'abord efficacement, mais pas dans leur intégralité, détruites au contact des NPs d'argent, et (ii) quelques bactéries survivantes peuvent se développer de nouveau après un temps d'incubation plus long. Puisque les particules d'Ag^0 ne couvrent pas continuellement les fibres textiles (figure VB-1b), il est probable que quelques cellules bactériennes puissent survivre et se redévelopper dans des zones où les fibres textiles sont faiblement imprégnées avec l'argent, similairement à ce qui est observé sur un textile contrôle.

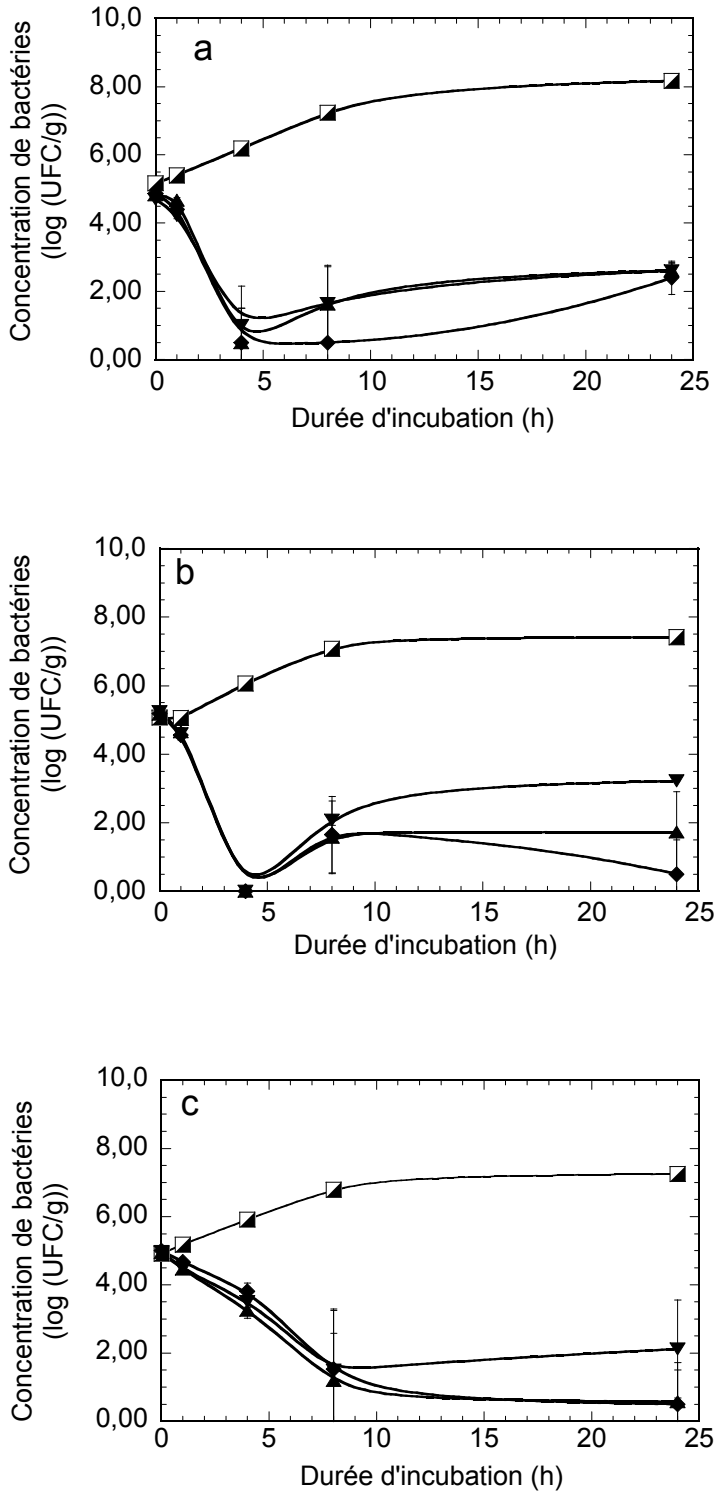


Figure VB- 12 : *Evolution cinétique de la bactérie L. innocua à la surface du textile contrôle (◪), et à la surface de textiles imprégnés par des suspensions Ag^0–TiO_2 diluées dans l'éthanol par un facteur 1 (▼), 5(▲), et 10 (♦). Les mesures ont été réalisées lors de trois campagnes de tests (a), (b) et (c).*

Par ailleurs, les résultats obtenus lors des trois campagnes de mesures sur une souche Gram + apparaissent plus dispersés (cf. barres d'erreur) que pour la souche Gram -, ce qui suggère un aspect plus critique du comportement anti-bactérien. L'ensemble de ces observations indique finalement une résistance plus forte des souches Gram+ vis-à-vis de l'activité des NPs Ag°. Il a été montré dans la littérature que de très petites NPs peuvent transpercer la membrane externe des cellules bactériennes, c'est-à-dire casser la paroi peptidoglycane et détruire ainsi différentes cellules bactériennes de type Gram + et Gram - [42]. Cependant, puisque la paroi peptidoglycane des bactéries Gram + est considérablement plus épaisse que celle des bactéries Gram -, les souches Gram + peuvent probablement opposer une plus forte résistance aux effets anti-bactériens induits par les NPs d'Ag^0. Ces remarques sont confirmés dans la figure VB-13 qui illustre le comportement anti-bactérien de nos textiles fonctionnalisés vis-à-vis d'une deuxième souche Gram +, i.e. *L. monocytogenes.* On observe pour cette bactérie des tendances similaires à celles observées avec *L. innocua*. Les résultats apparaissent également dispersés et, après une première incubation au cours de laquelle une forte proportion de bactéries est détruite, certaines bactéries ont tendance à se redévelopper lors d'une incubation prolongée.

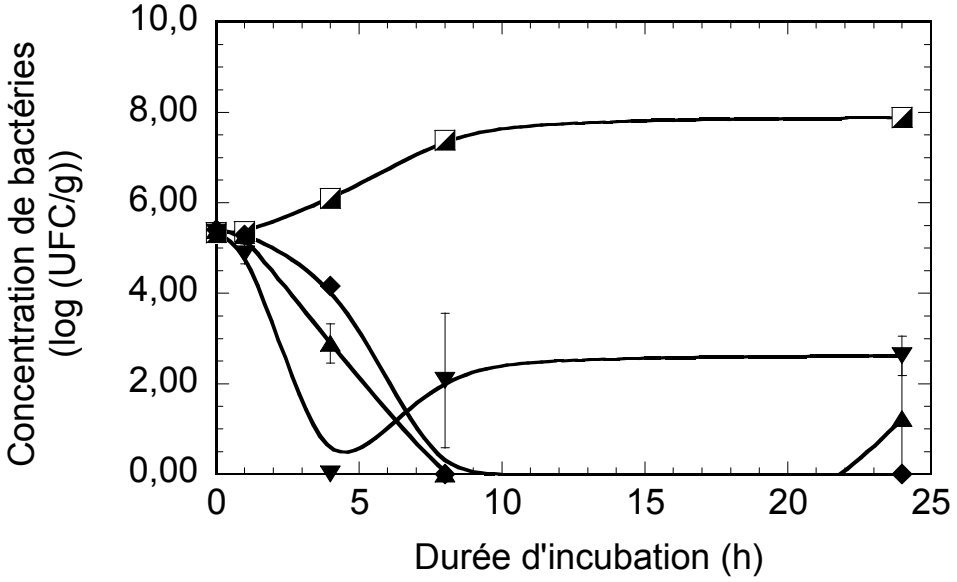


Figure VB- 13 : *Evolution cinétique de la bactérie L. monocytogenes à la surface du textile contrôle (◪), et à la surface des textiles imprégnés par des suspensions Ag^0–TiO_2 diluées dans l'éthanol par un facteur 1 (▼), 5(▲), et 10 (♦).*

Enfin, l'aspect le plus frappant découlant de ces études anti-bactériennes concerne l'effet de la concentration de NPs Ag^0 en solution. Si cette concentration, et donc le taux de NPs Ag^0 imprégnées, ne semble jouer aucun rôle dans le cas de la bactérie modèle Gram-, ceci dans la gamme de concentration étudiée 0.5×10^{-4} - 0.5×10^{-3} M (figure VB-10), les figures VB-12 et VB-13 montrent clairement une influence de cette concentration vis-à-vis des souches Gram+. En fait, il apparaît dans ce cas que l'efficacité anti-bactérienne est d'autant plus forte que la concentration de NPs Ag^0 en solution est plus faible. Ceci est particulièrement visible sur les figures VB-12 et VB-13 après une incubation de 24 heures. Cet effet peut également être apprécié en comparant les activités anti-bactériennes définies selon la norme ISO 20743/2005 (cf. chapitre III). Si dans tous les cas étudiés ici (nature de bactérie, concentration en Ag^0), les textiles fonctionnalisés sont considérés comme actifs, i.e. l'activité à 24 h est supérieure à 2, la figures VB- 14 montre de façon générale une réduction de cette activité contre la bactérie *L. innocua* lorsque la concentration en Ag^0 augmente. Globalement, les activités à 24 h vis-à-vis de cette bactérie varient entre 4 et 7. Des tendances similaires sont obtenues avec la seconde souche Gram + *L. monocytogenes*. À l'inverse, une activité reproductible de l'ordre de 6.5 est obtenue dans le cas de la bactérie Gram – *E. coli*, quelle que soit la concentration d'argent en solution. Ces observations renforcent la conclusion que l'effet anti-bactérien induit par des NPs Ag^0 repose sur des phénomènes plus critiques dans le cas de souches Gram +. Par ailleurs, il peut paraître surprenant que, pour ces souches, l'activité anti-bactérienne augmente en réduisant la concentration d'espèces actives en solution. En fait, ce résultat apparemment ambigu peut être expliqué grâce à des études par MEB-FEG à pression contrôlée réalisées sur les textiles TDV fonctionnalisés. Ces études sont résumées sur les deux images de la figure VB-15 pour des textiles imprégnés avant et après dilution de la suspension Ag^0-TiO_2 par un facteur 10. À des fins de comparaison, les deux images sont présentées avec un grossissement identique. Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'imprégnation en forte teneur des textiles conduit à une agglomération localisée sous forme d'ilots des NPs Ag^0-TiO_2 et laisse de nombreuses zones fibreuses non recouvertes par les particules actives (figure VB-15a). Les bactéries adhèrant sur les zones faiblement recouvertes peuvent donc survivre et se redévelopper. À l'inverse, l'imprégnation en plus faible teneur, i.e. après dilution de la solution, conduit à une dispersion plus homogène des NPs à la surface des fibres (figure VB-15b). Les zones non recouvertes étant plus rares et moins larges, il s'ensuit des textiles fonctionnalisés plus efficaces.

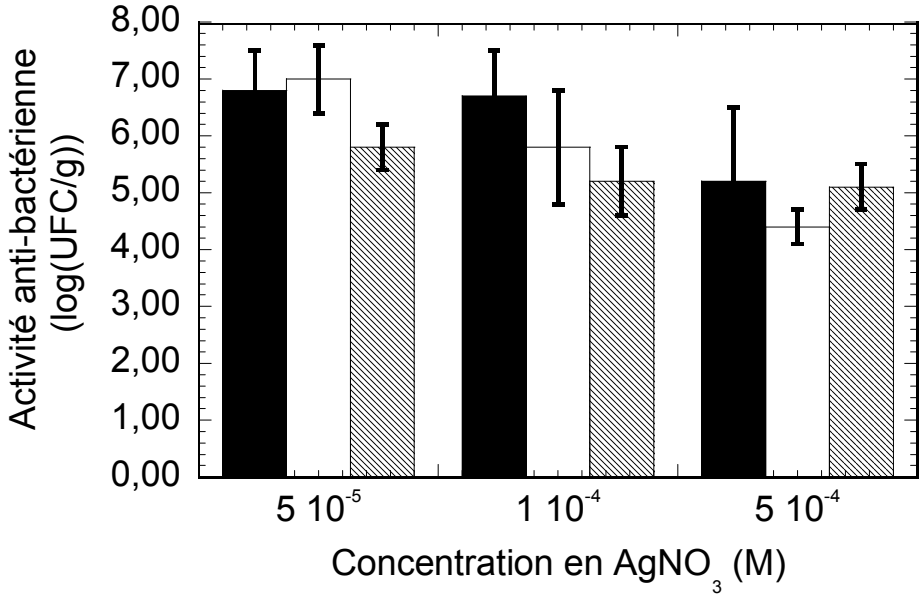


Figure VB-14*: Activité anti-bactérienne (L. innocua) à 24 h (selon la norme ISO 20743/2005) à partir d'une concentration variable d'argent en solution. Pour chaque concentration les différentes colonnes indiquent les résultats obtenus au cours de trois campagnes de tests.*

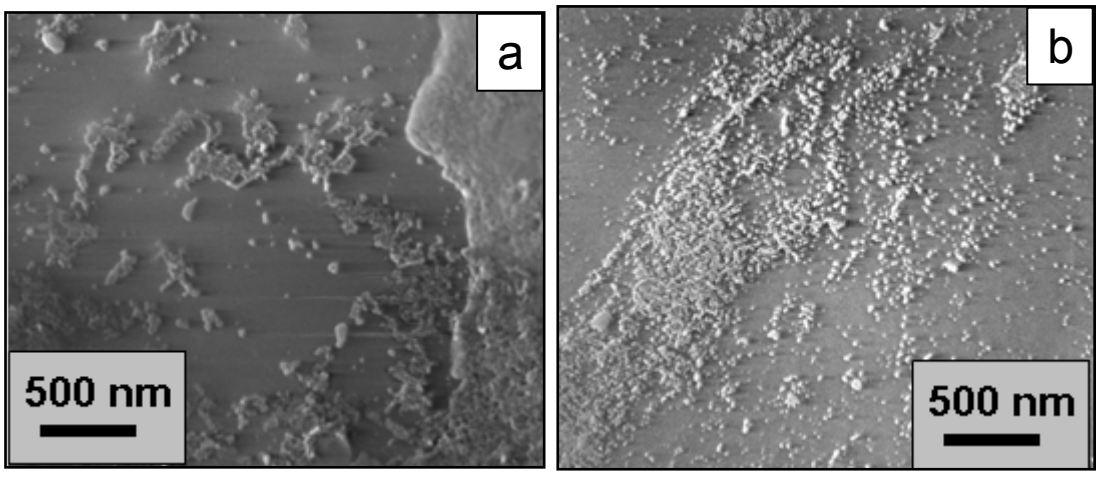


Figure VB- 15 : *Images MEB-FEG de textiles TDV imprégnés avec la solution optimisée ($AgNO_3$= 0.5 × 10^{-3} M et TiO_2= 2.4 × 10^{-3} M) avant (a) et après dilution de la solution par un facteur 10 (b).*

Il est à noter que cette tendance va dans le sens d'autres cahiers des charges de nos partenaires industriels, puisque nous avons vu que l'imprégnation de NPs Ag° en teneur suffisamment faible ne modifie ni le toucher ni l'aspect visuel (coloration) des échantillons testés. Ces résultats démontrent donc que, dans des conditions optimisées, les NPs Ag° imprégnées sur supports textiles induisent de très bonnes performances anti-bactériennes. D'un point de vue fondamental, il serait intéressant de tester si ces performances découlent d'une interaction physique (par contact direct) ou électronique (sans nécessiter un contact direct) avec les bactéries.

V.B.III Accrochage « naturel » des NPs sur textiles

V.B.II.1.Tests de laboratoire et méthodes de caractérisation

Si l'activité anti-bactérienne sur support textile apparaît comme le principal objectif de ce travail de thèse, la fonctionnalité des échantillons et leur compatibilité avec des applications industrielles nécessite de prendre en compte certains critères additionnels importants, en particulier une tenue mécanique suffisante pour résister au pliage et à la résistance au frottement, et surtout une résistance à des lavages intensifs. Tous ces critères doivent garantir une durabilité raisonnable de l'activité anti-bactérienne en conditions d'usage. Comme nous l'avons vu précédemment, il semble que les particules Ag^0-TiO_2 s'accrochent prioritairement sur les fibres coton, constituantes majoritaires de nos deux textiles modèles. L'accrochage des particules actives à la surface des textiles TDV et EMC a tout d'abord été évalué lors de tests simplifiés menés en laboratoire. Ces tests sont basés sur i) l'immersion dans une solution aqueuse à température ambiante des textiles fonctionnalisés, et ii) un traitement aux ultrasons de durée variable. Le "lavage" ultrasonore est complété par un double essorage et un séchage à 110°C pendant 10 min, puis les textiles sont caractérisés par EDX, FTIR-ATR et pesée. De façon générale, quantifier de la matière imprégnée sur textile n'est pas une affaire triviale. Ces méthodes de caractérisation ont donc nécessité des premiers essais de mise au point pour s'assurer de leur fiabilité.

Comme nous l'avons déjà montré, la détection par EDX permet de quantifier le rapport atomique Ti/Ag caractéristiques des particules présentes sur un échantillon donné. Cette quantification est de nouveau illustrée sur la figure VB-16 dans le cas de suspensions Ag^0-TiO_2, de concentration en Ag fixe et en TiO_2 variable, imprégnées sur silicium. Nous verrons par la suite que des mesures EDX fiables peuvent aussi être réalisées sur textile. Mais, le rapport EDX ne donne qu'une information partielle sur la quantité de matière imprégnée, i.e. il ne donne pas d'information directe sur la quantité totale des différentes espèces étudiées, ce qui indique la nécessité d'un test complémentaire. Nous avons donc également mis en œuvre une mesure par pesée permettant d'évaluer l'accrochage du TiO_2 sur les textiles à partir d'une solution pure de TiO_2. Toutefois, rappelons que la concentration du TiO_2 dans la suspension (Ag^0-TiO_2) optimisée est très faible (2.4×10^{-3} M), ce qui rend très délicat la quantification précise de matière imprégnée par simple par pesée. Pour remédier à ce problème, l'imprégnation du textile a donc été réalisée en utilisant une CS pure (0.24 M), i.e. en augmentant la sensibilité de détection de la matière lors de la pesée, et en supposant que l'imprégnation du TiO_2 sur textile se faisait au prorata de sa concentration en solution liquide.

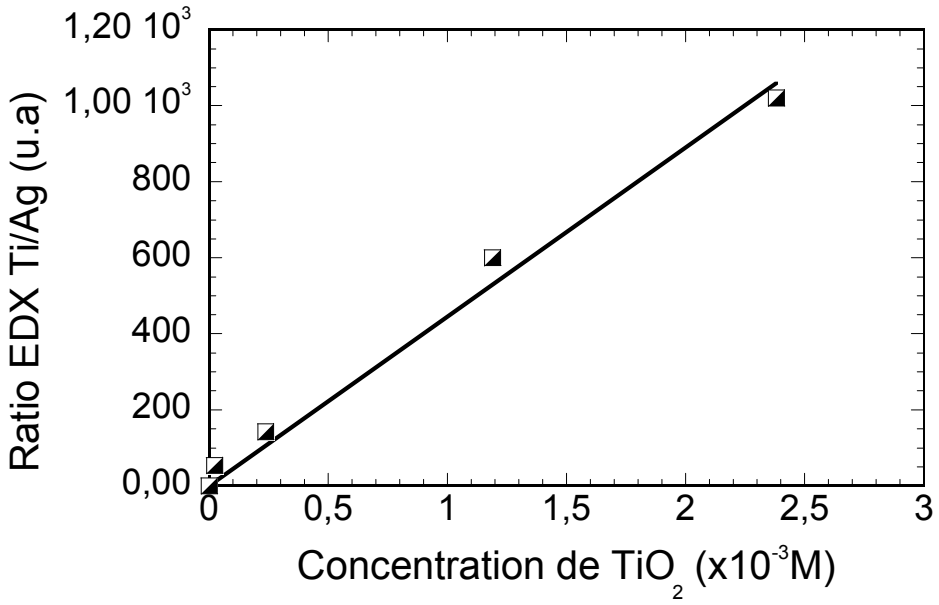


Figure VB- 16: *Ratios atomiques Ti / Ag évalués d'après des mesures EDX réalisées sur des substrats de silicium imprégnés avec une solution de concentration en $AgNO_3$ fixe (0.5×10^{-3} M) et de concentrations en TiO_2 variables.*

Des tests d'imprégnations multiples par pad-coating sur textile EMC, pris comme support modèle dans cette étude préliminaire, ont été réalisés. Les résultats illustrés dans la figure VB-17 montrent que la masse du TiO_2 imprégnée sur textile augmente continûment avec le nombre d'imprégnations, ce qui montre d'une part la fiabilité de la mesure par pesée et d'autre part la possibilité d'imprégner de manière contrôlée une quantité non négligeable de TiO_2. L'objectif final est alors de combiner les données EDX et les mesures par pesée pour évaluer les variations de NPs Ag^0 imprégnées sur textile. Comme nous l'avons vu auparavant, les données EDX découlant du pic $Ag_{L\alpha}$ pourraient éventuellement traduire la présence de AgCl, et pas seulement de Ag^0, mais comme précédemment expliqué, nous pensons que AgCl n'est probablement pas imprégné sur nos textiles en raison de sa décantation rapide dans le bain d'imprégnation par pad-coating.

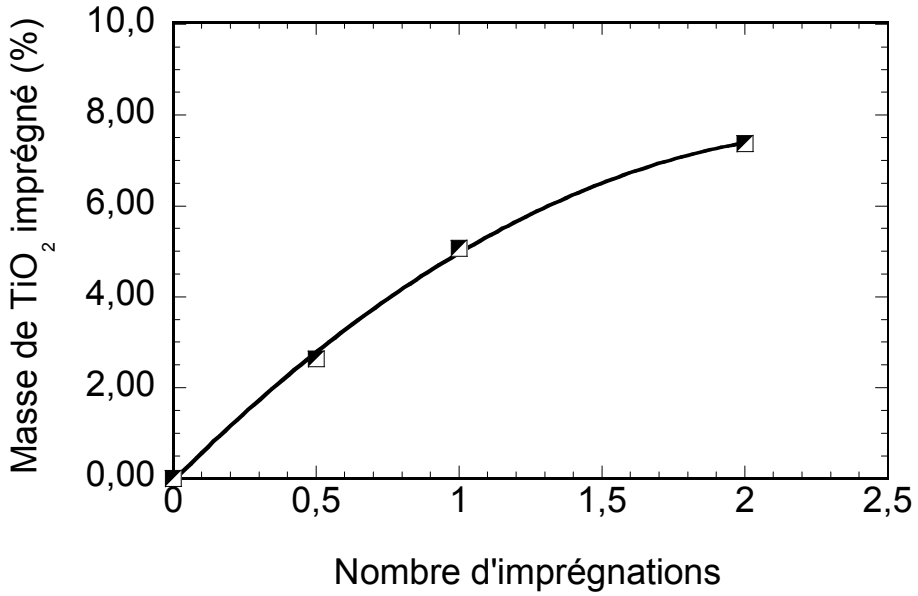


Figure VB- 17: *Masse de TiO_2 imprégné sur textile EMC à partir d'une CS pure (0.24 M) en fonction du nombre d'imprégnations. La masse de TiO_2 est normalisée par rapport à la masse de textile nu. Dans le cas de « 0.5 imprégnations », l'imprégnation a été réalisée en une seule opération à partir d'une solution diluée par un facteur 2.*

Pour appuyer la fiabilité des mesures par pesée, des caractérisations par FTIR-ATR ont également été réalisées. La coupure spectrale imposée par nos conditions expérimentales (500 cm^{-1}) ne permet pas de détecter les principaux modes de vibration du TiO_2. La mise en évidence par FTIR-ATR du TiO_2 imprégné sur textile s'est donc basée sur le fait qu'un dépôt de TiO_2 est capable d'écranter le signal IR-ATR du textile nu, i.e. la présence de TiO_2 est mise en évidence indirectement par une réduction d'intensité des bandes IR caractéristiques des fibres textiles. La figure VB-18a présente le spectre IR du textile EMC non imprégné dans la gamme spectrale située entre 4000 et 500 cm^{-1}. Ce spectre montre essentiellement des bandes d'absorbance intenses correspondant à des liaisons cellulosiques (C-O, C-H, O-H) localisées respectivement entre 1200 et 900 cm^{-1} et autour de 3300 et 2885 cm^{-1}. Rappelons que le textile EMC est composé principalement de fibres de coton. En se focalisant sur la bande la plus intense de ce spectre (bande multiple entre 1200 et 900 cm^{-1}), la figure VB-18b montre que son intensité diminue quand le nombre d'imprégnation par la CS de TiO_2 augmente, i.e. l'augmentation de la quantité de TiO_2 imprégné sur le textile se traduit bien par un écrantage des bandes IR des liaisons cellulosiques. La figure VB-19 montre finalement une très bonne corrélation entre les données fournies par pesée et FTIR-ATR. En effet, l'intensité de la bande d'absorption multiple localisée entre 1200 et 900 cm^{-1} diminue linéairement lorsque la masse de TiO_2 pesé augmente. Cette corrélation prouve la fiabilité des ces deux méthodes de caractérisation proposées. Nous avons finalement jugé que toutes les méthodes de caractérisation proposées ici (EDX, pesée et FTIR-ATR) étaient fiables, mais seules les deux premières méthodes seront finalement retenues dans ce qui suit pour caractériser l'accrochage des NPs Ag^0-TiO_2 au cours des tests de lavages ultrasonores. En effet, la caractérisation précise par FTIR-ATR sur textile demandait une purge très longue avant chaque mesure, ce qui n'était pas compatible avec des études routinières.

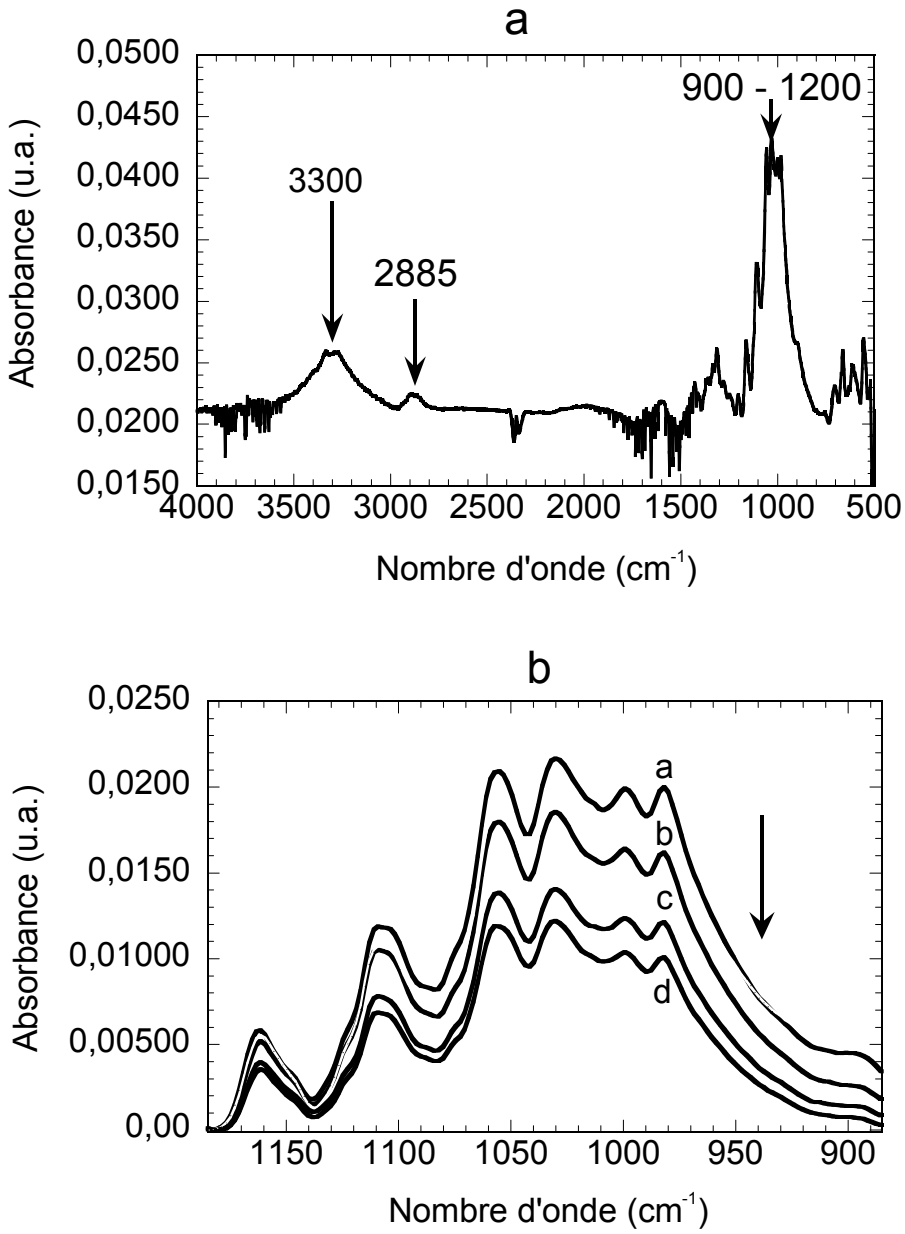


Figure VB- 18 : *Spectres FTIR-ATR pour un textile EMC nu (a) et imprégné de façon multiple avec une solution CS (0.24M) (b) dans le sens de la flèche : 0, 0.5, 1 et 2 imprégnations.*

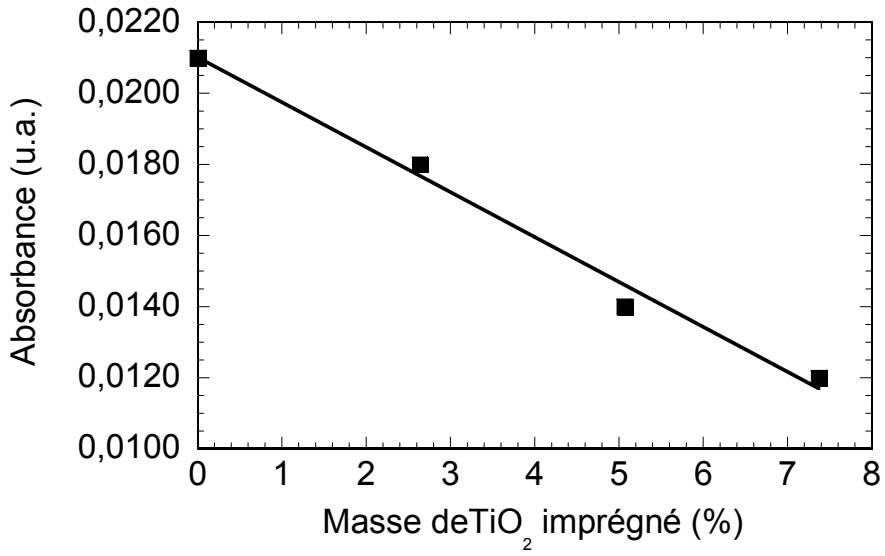


Figure VB- 19: *Corrélation entre la quantité de TiO_2 imprégné sur textile EMC, estimée par pesée, et la réduction d'intensité de la bande d'absorbance IR-ATR localisée entre 1200 et 900 cm^{-1} correspondant au textile. La masse de TiO_2 a été normalisée par rapport au textile nu.*

V.B.III.2 Evaluation de l'accrochage

Afin d'évaluer tout d'abord l'accrochage des NPs TiO_2 sur les textiles TDV et EMC, des mesures par pesée ont été réalisées sur des textiles imprégnés avec une CS pure et exposés aux ultrasons pendant des durées variables. La figure VB-20 montre une perte de matière après ultrasonification des textiles pendant 10 minutes. Cette perte de matière illustre un décrochage partiel du TiO_2. À l'inverse, la perte de matière n'augmente pas significativement lorsqu'on prolonge l'ultrasonification. Globalement, la quantité de matière résiduelle en TiO_2 peut être estimée à environ 50% pour les deux types de textiles étudiés, ce qui indique un relativement bon accrochage "naturel" du TiO_2 sur les fibres textiles (principalement les fibres cellulosiques de coton). Nous estimons que ce test d'ultrasonification est probablement sévère puisque la figure VI-20 montre également que l'exposition aux ultrasons conduit à une certaines perte de matière sur le textile nu. Toutefois, cette perte de matière est suffisamment faible pour ne pas fausser les conclusions tirées sur l'accrochage du TiO_2.

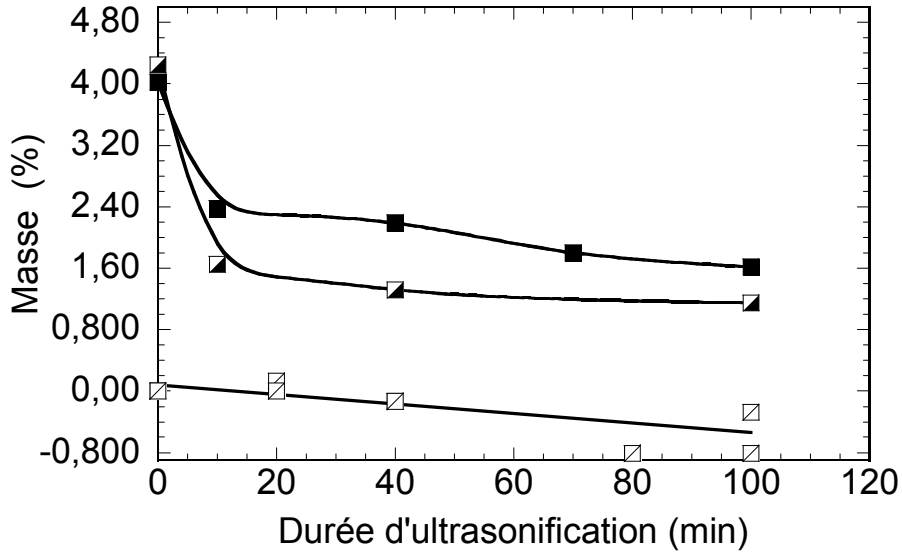


Figure VB- 20: *Mesures de pesée réalisées au cours du lavage ultrasonore sur des textiles TDV (■) et EMC (◪) imprégnés avec une CS pure de TiO_2 (0.24 M) et sur un textile EMC nu (⧄). La masse a été normalisée par rapport à la masse du textile nu mesurée avant traitement ultrasonore.*

Des textiles TDV ont ensuite été imprégnés avec notre suspension Ag^0-TiO_2 optimisée, en réalisant dix imprégnations pour augmenter la précision de mesures par EDX. La figure VB-21 illustre les résultats d'EDX au cours de lavages ultrasonores pratiqués lors de trois séries de tests. On observe que le ratio Ag/Ti diminue après 10 minutes d'ultrasonification puis il n'évolue plus significativement pour une agitation ultrasonore plus longue. Ces tendances ont été observées sur les trois séries de tests mais la valeur du rapport Ag/Ti résiduel varie entre environ 40 et 60% selon les tests. Globalement, les tendances illustrées sur cette figure corrèlent les variations de poids de TiO_2 illustrées sur la figure VB-20. En considérant qu'environ 50% du TiO_2 initial est resté attaché sur le textile, nous déduisons des mesures EDX qu'environ 20 à 30% de l'argent initialement imprégné demeure à son tour accroché sur le textile. Ces caractérisations préliminaires montrent donc que si le traitement ultrasonore engendre une perte initiale de matière se traduisant par une réduction du taux de NPs TiO_2 et une chute du ratio Ag/Ti, une partie non négligeable des espèces à base d'argent demeure accrochée sur les fibres textiles. En considérant encore une fois que les espèces à base d'argent imprégnées sur textile consistent essentiellement en des NPs Ag^0, nous pouvons

proposer un modèle décrivant l'accrochage de ces NPs. D'une part, nous pouvons supposer qu'une partie de ces NPs est plus au moins solidement fixée sur les NPs de TiO_2 durant le processus de réduction photocatalytique mis en œuvre dans ces études. D'autre part, nous pouvons également supposer qu'une partie des NPs TiO_2 s'accroche plus au moins solidement sur les fibres coton par formation de liaisons pontantes oxygènes entre les groupements OH naturellement présents en surface du TiO_2 et les groupements OH des composantes cellulosiques du coton (comme cela a déjà été proposé au chapitre IV et semble être confirmé par les mesures de spectrométrie micro-Raman montrant l'accrochage préférentiel de nos NPs sur les fibres coton).

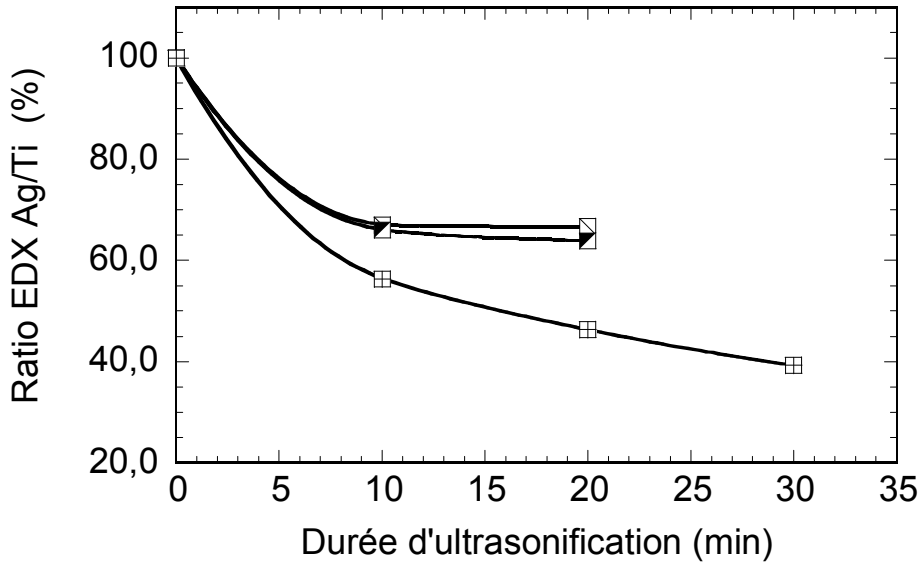


Figure VB- 21: *Ratio atomique Ag/Ti mesuré par EDX sur un textile TDV imprégné avec la suspension Ag^0-TiO_2 optimisée en fonction de la durée d'ultrasonification. Les mesures ont été réalisées au cours de trois séries de tests. Le ratio EDX est normalisé par rapport à la valeur mesurée avant ultrasonification.*

Au final, les NPs TiO_2 et Ag^0 suivraient un comportement bi-régime au cours du traitement ultrasonore : i) les NPs Ag^0 non fixées sur TiO_2 ou fixées sur des NPs de TiO_2 mal accrochées au textile seraient initialement éliminées, et ii) il subsisterait sur le long terme des NPs Ag^0 fixées sur des NPs de TiO_2 bien accrochées au textile. Ce modèle nous confirme alors que, outre un rôle d'"outil" de fonctionnalisation utilisé dans la formation et la stabilisation des NPs Ag^0 en solution liquide, les NPs de TiO_2 jouent également un rôle de

brique de fonctionnalisation en favorisant un accrochage accrue des NPs Ag^0 sur textile. Toutefois, les résultats très encourageants obtenus au cours de ces études de laboratoire ne nous permettent pas encore de conclure que les NPs Ag^0 peuvent résister à des conditions de lavage répondant aux cahiers des charges industrielles. Des tests ponctuels ont donc été finalement pratiqués à l'IFTH pour vérifier cet aspect.

V.B.III.3 Evaluation anti-bactérienne

Des textiles TDV imprégnés avec la solution optimisée diluée 1 et 10 fois ont été lavés à l'IFTH dans des conditions de type ménager. Ces conditions consistent à laver les textiles en machine à une température de 40°C en présence d'une lessive ECE pendant 1 et 10 cycles de lavage. Des tests anti-bactériens ont ensuite été réalisés par l'IFTH sur les textiles lavés afin d'évaluer leur activité contre la bactérie modèle *S. aureus* (figure VB-22). Ces tests confirment tout d'abord l'absence d'activité du textile nu et la très bonne activité des deux textiles fonctionnalisés contre la bactérie retenue, comme cela a déjà été illustré dans la figure VB-8. Ces tests montrent aussi clairement que l'activité du textile imprégné avec la plus forte quantité de NPs Ag^0 ne diminue pas même après dix cycles de lavage. Cette observation indique que, même si une partie des NPs Ag^0 est décrochée pendant le lavage comme cela était le cas pour les tests ultrasonores, la quantité des NPs résiduelles après lavage est suffisante pour conserver une forte activité anti-bactérienne. À l'inverse, le textile imprégné avec une quantité d'argent 10 fois plus faible résiste moyennement au premier lavage, tout en restant actif, mais perd totalement son activité après 10 lavages et se comporte finalement comme le textile nu en favorisant le développement des bactéries. Dans ce cas, même s'il peut subsister des NPs Ag^0 accrochées sur textile, leur quantité n'est plus suffisante pour conférer aux textiles des propriétés anti-bactériennes. Ces résultats sont donc très encourageants, puisqu'ils laissent supposer que, alors qu'aucun effort particulier n'a été fait pour optimiser l'accrochage des NPs Ag^0, l'accrochage "naturel" des ces NPs pourrait permettre de répondre à des critères de tenue dans des conditions de lavage ménager. Il est toutefois extrêmement probable que l'accrochage "naturel" de nos NPs Ag^0 ne sera pas suffisant pour répondre à des critères de lavages industriels, également prévue par les cahiers des charges de nos partenaires, et qui peuvent supposer jusqu'à 40 cycles de lavages à des températures de l'ordre de 90°C. C'est la raison pour laquelle nous avons testé en quoi des formulations sol-

gel spécifiques pouvaient nous permettre d'accroitre l'accrochage de nos NPs sur des supports textiles.

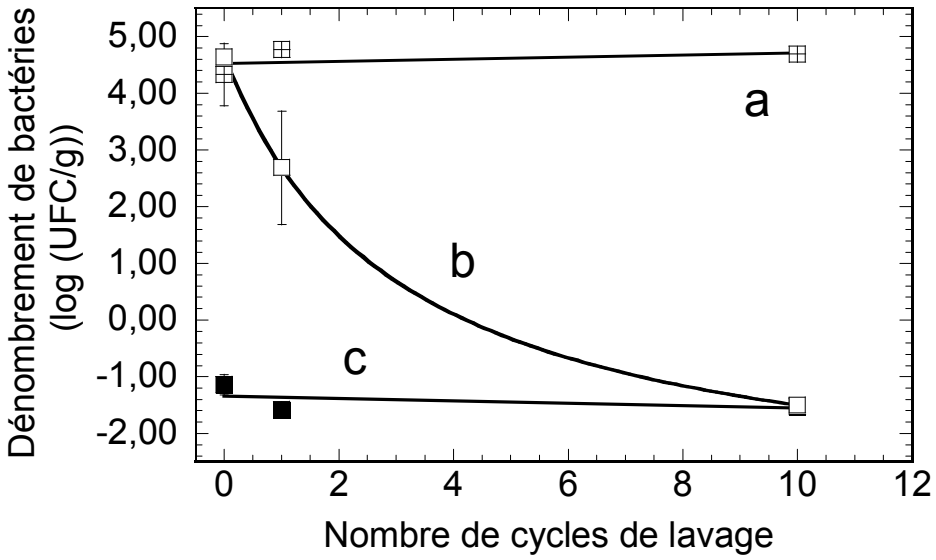


Figure VB- 22: *Dénombrement des bactéries S. aureus après 24h d'incubation pour des textiles TDV imprégnés avec la suspension Ag^0-TiO_2 optimisée diluée 1 (a) et 10 fois (b) et pour le textile nu (c) en fonction du nombre de cycles de lavage ménager à 40°C avec une lessive ECE.*

Partie V.C: Premiers essais de formulation d'un liant sol-gel visant à accroitre l'accrochage des NPs sur supports textiles

V.C.I Approches sol-gel hybrides organiques/inorganiques

Rappelons que les approches sol-gel hybrides organiques/inorganiques (HOI), déjà présentées dans le chapitre IV, sont basées sur l'utilisation de précurseurs hybrides alkoxydes de silicium (R'-Si$(OR)_3$), dont les radicaux alkoxy (OR) permettent d'envisager des réactions sol-gel d'hydrolyse / polycondensation conduisant à un réseau inorganique de silice, et dont la substitution partielle de ces radicaux par des radicaux organiques (R'), non réactifs par voie sol-gel, confère toutes sortes de fonctionnalités additionnelles au réseau de silice. Dans le chapitre IV, nous avons déjà montré l'utilité du TiO_2 pour augmenter la réactivité sol-gel du précurseur HOI C16 selon une approche de greffage extrêmement simple. Dans cette partie, nous illustrons de nouveau comment les NPs TiO_2 peuvent être utilisées comme briques de fonctionnalisation, conduisant au greffage efficace de précurseurs hybrides alkoxydes de silicium via la forte réactivité de surface de ces NPs. L'objectif est ici d'étudier une double-approche de greffage, compatible avec une fonctionnalisation simplifiée des supports textiles et visant au final à un accrochage renforcé des NPs d'argent sur textile. Le premier principe de cette double-approche est basé sur le greffage de précurseurs HOI sur les nanoparticules TiO_2 via la formation de liaisons pontantes oxygènes (Ti-O-Si-R') induites par des réactions d'hétérocondensation entre les groupements OH présents à la surface des NPs TiO_2 et les groupements OR des précurseurs HOI. Le deuxième principe de cette double-approche tire profit de la nature des radicaux organiques (R') des HOI susceptibles de réagir chimiquement et de former différentes liaisons. Dans cette étude, deux HOI avec des espèces organiques d'intérêt seront utilisés :

- HOI à base d'espèces sulfonées (Mercapto) : ces espèces sont capables de créer des liaisons fortes avec les NPs d'Ag^0. L'objectif est donc de former une première chaine de type $Ag^0 - S\ldots\ldots Si - O - (TiO_2)$, où à un bout l'argent est fixé par le soufre est à l'autre bout la chaine est fixée par hétérocondensation sur les NPs TiO_2.

- HOI à base d'espèces époxydes : comme déjà mentionné au chapitre IV, ces espèces sont susceptibles de créer des liaisons fortes avec les groupements cellulosiques (-OH) du coton. L'objectif est donc de former une deuxième chaine de type (TiO_2) – O – Si….– Coton, où à un bout l'époxyde est fixé sur le coton (rappelons encore une fois qu'il s'agit de la composante majoritaire des textiles que nous étudions) et à l'autre bout la chaine est fixée par hétérocondensation sur les NPs TiO_2.

L'objectif final de cette double approche est de fixer les NPs Ag^0 sur textile en combinant les deux types de HOI. Pour mettre en œuvre cette double-approche, nous avons procédé par étapes en validant séparément les deux approches HOI puis en les associant. La validation en deux étapes a été réalisée en étudiant les mécanismes réactionnels procédant en solution liquide, puis en testant la solidité des chaines formées via l'imprégnation de textiles TDV et de nouveaux tests d'ultrasonification suivis de caractérisations par EDX et pesée, selon la méthodologie testée et validée précédemment.

V.C.II Approche MPTMS

V.C.II.1 Principe et protocole expérimental

La première approche consiste à accrocher les NPs Ag^0 sur celles de TiO_2. Pour ce faire, nous avons utilisé le précurseur HOI 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS; fourni par Fluka). Comme le schématise la figure VC-1, ce précurseur est un methoxyde de silicium, où un groupement methoxy est substitué par un radical alkyl, constitué d'une chaîne C-C aliphatique à base de 3 atomes de carbone liée à l'atome de silicium et d'un groupement thiol (SH) en bout de chaine. D'une part, les groupements methoxy résiduels peuvent éventuellement réagir par réactions sol-gel d'hétérocondensation ou polycondensation. D'autre part, le précurseur MPTMS peut réagir comme un ligand de recouvrement en solution liquide [38]. Le terme ligand de recouvrement (capping agent) est utilisé pour les molécules organiques qui contiennent un groupe donneur (exemple de -SH) avec des substituant de différents encombrements stériques. La distinction principale entre ligands de recouvrement et surfactants repose sur la force avec laquelle ils s'attachent aux atomes métalliques à la surface de nanocrystalites, i.e. cette force est plus importante dans le cas des ligands de recouvrement. Dans notre cas, les groupements -SH sont connus pour avoir une forte affinité avec des atomes ou ions métalliques et peuvent en particulier former une liaison covalente

avec des NPs d'argent et d'or [39]. Par exemple, le groupement thiol, en se liant à des particules d'or, est largement utilisé dans l'immobilisation covalente de biomolécules telles que l'ADN ou des protéines [40-41].

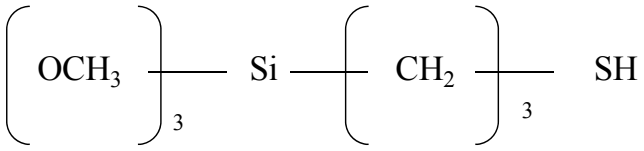


Figure VC- 1: *Structure chimique générique du précurseur MPTMS.*

Dans le cas présent, nous avons tirés profit de l'affinité du groupement thiol avec nos NPs Ag^0 et nous avons mis en œuvre un protocole simplifié ne nécessitant aucune formulation sol-gel spécifique, similairement à ce qui a été illustré dans le chapitre IV pour le HOI C16. Dans des conditions standard, le protocole expérimental consiste à simplement diluer le précurseur de MPTMS pur dans la suspension optimisée Ag^0-TiO_2 pour obtenir une solution mixte Ag^0-MPTMS-TiO_2 (AgMT) après une agitation magnétique de 10 minutes. Dans ces conditions, la concentration de MPTMS a été fixée à 1.1×10^{-3} M et les concentrations d'Ag^0 et TiO_2 dans la solution mixte ne subissent qu'une légère variation due au faible effet de dilution induit par l'ajout du précurseur MPTMS. Notons que les solutions AgMT résultantes n'évoluent pas significativement au cours du vieillissement en bouteille et peuvent être utilisées de façon reproductible sur au moins une semaine. Ces observations suggèrent une nouvelle fois la faible réactivité sol-gel naturelle des précurseurs HOI, et l'absence de réactions d'hydrolyse/polycondensation en solution découlant du fait que le précurseur MPTMS a été fortement dilué dans la suspension Ag^0-TiO_2 sans formulation spécifique préalable.

V.C.II.2 Caractérisation par spectroscopie FTIR

Les figures VC-2 et 3 montrent les spectres FTIR du précurseur pur MPTMS et d'une solution AgMT déposés sur silicium.

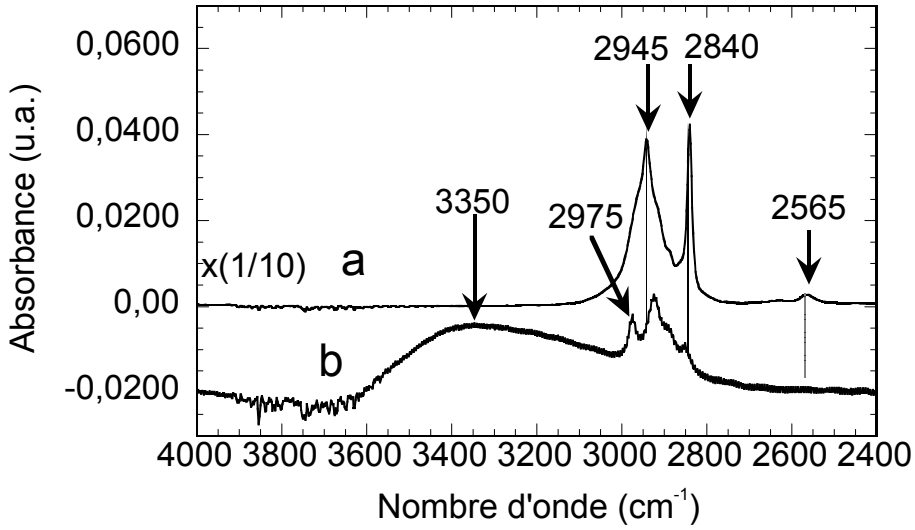


Figure VC- 2: *Spectres FTIR dans les grands nombres d'onde pour un substrat de silicium imprégné d'une goutte du précurseur pur MPTMS (5.11M) (a) et de multi-gouttes d'une solution mixte AgMT avec une concentration de MPTMS de 1.1 × 10^{-3} (b). L'absorbance est divisée par un facteur 10 dans le spectre de la figure VC- 2a.*

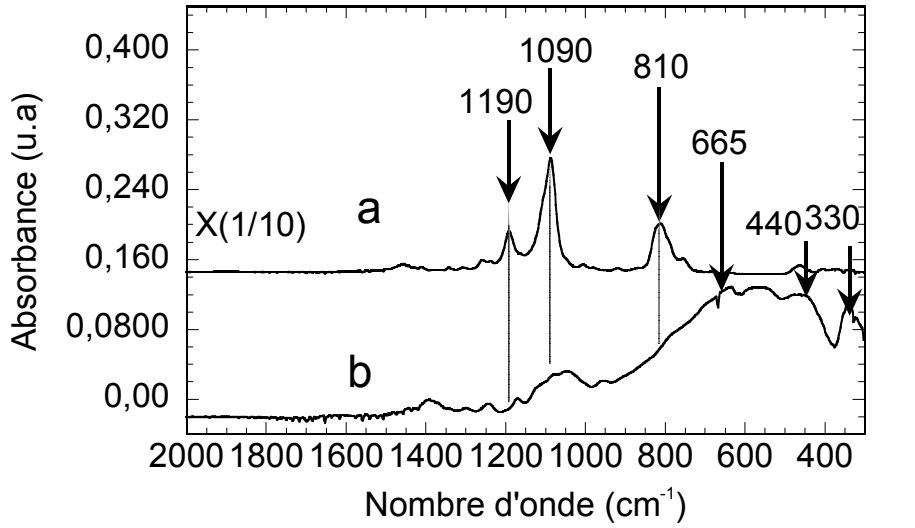


Figure VC- 3: *Spectres FTIR dans les faibles nombres d'onde pour un substrat de silicium imprégné d'une goutte du précurseur pur MPTMS (5.11M) (a) et de multi-gouttes d'une solution mixte AgMT avec une concentration de MPTMS de 1.1 × 10^{-3} (b). L'absorbance est divisée par un facteur 10 dans le spectre de la figure VC- 3a.*

Dans la gamme des grands nombres d'onde, le précurseur pur MPTMS est caractérisé par deux bandes localisées à 2840 et 2945 cm^{-1} correspondant respectivement à des modes de vibration symétrique et asymétrique de groupements CH_2 caractérisant les chaînes carbonées du précurseur MPTMS (figure VC-2a). Une bande de faible intensité mais significative, localisée à environ 2565 cm^{-1}, correspond à des groupements thiol (SH) présents en bout de chaine de la molécule MPTMS [42-43]. Dans la gamme des faibles nombres d'onde, la figure VB-3a montre des bandes localisées à 810, 1090 et 1195 cm^{-1}, attribuées aux groupements alkoxydes du précurseur pur MPTMS.

Après ajout du MPTMS dans la suspension de Ag^0-TiO_2, la figure VC-2b indique la disparition de la bande –SH à 2565 cm^{-1}, ce qui suppose la consommation de ces liaisons par réaction chimique entre les molécules MPTMS et les nano-particules d'argent via les atomes de soufre. Dans la gamme des faibles nombres d'onde, deux bandes localisées à environ 330 et 440 cm^{-1}, ainsi qu'un large épaulement s'étendant du coté des grands nombres d'onde de la bande à 440 cm^{-1}, correspondent respectivement à deux modes de vibrations TO et une combinaison de modes LO des liaisons Ti-O-Ti constitutives des particules de TiO_2 (figure VC-3b). D'autre part, l'apparition d'une faible bande localisée à environ 665 cm^{-1} est attribuée à des liaisons Ti-O-Si formées par hétérocondensation entre les groupements methoxy du MPTMS et les NPs TiO_2 (cf. chapitre IV). Cette attribution est basée sur plusieurs observations. Dans la gamme des grands nombres d'onde, une comparaison entre les spectres des figures VC-2a et b indique une réduction dans l'intensité des bandes CH, correspondant à des groupements non réactifs par voie sol-gel, mais ces bandes sont toujours observables après mélange du MPTMS dans la suspension Ag^0-TiO_2. Leur réduction d'intensité n'est due qu'à des effets de dilution dans la solution mixte. À l'inverse, dans la gamme des faibles nombres d'ondes, une comparaison entre les spectres des figures CV-3a et b indique une annulation quasi-totale des bandes alkoxy correspondant à des radicaux réactifs. Cette consommation ne peut pas être due à une réaction de polycondensation conduisant à un réseau Si-O-Si, puisque les bandes caractéristiques d'un tel réseau [44] n'apparaissent pas dans le spectre de la figure VC-3b, ce qui nous permet de conclure à une consommation des groupements alkoxy du MPTMS essentiellement par hétérocondensation sol-gel. La preuve d'une réaction sol-gel dans le sol mixte AgMT est également fournie par l'observation dans le spectre de la figure VC-2b d'une large bande comprise entre 3600 et 3000 cm^{-1}, non observée

dans le spectre du MPTMS pur (figure VC-2a), laquelle indique la formation de groupements Si-OH issus d'une réaction d'hydrolyse.

V.C.II.3 Accrochage des NPs selon l'approche MPTMS

Des textiles EMC et TDV ont été imprégnés avec la solution mixte AgMT selon notre protocole d'imprégnation par pad-coating. Il faut noter que l'imprégnation entraine seulement la coloration du textile habituellement due aux effets de plasmon Ag^0 mais n'entraîne aucun cartonnage du textile. Des tests d'accrochage ultrasonore ont ensuite été réalisés selon le protocole introduit dans la Partie B afin d'étudier l'évolution du ratio atomique Ag/Ti mesuré par EDX en fonction de la durée d'ultrasonification, i.e. la solidité de la liaison Ag-S…..Si-O-(TiO_2). Les figures VC-4b et c montrent que le ratio Ag/Ti en présence de MPTMS ne varie pas significativement, indépendamment de la nature du textile, au cours de l'ultrasonification. En comparant ces résultats aux conditions d'accrochage sans liant hybride (rappelées dans la figure VC-4a), nous pouvons donc conclure à une stabilité fortement accrue de l'accrochage Ag^0 sur TiO_2, et donc valider notre approche MPTMS.

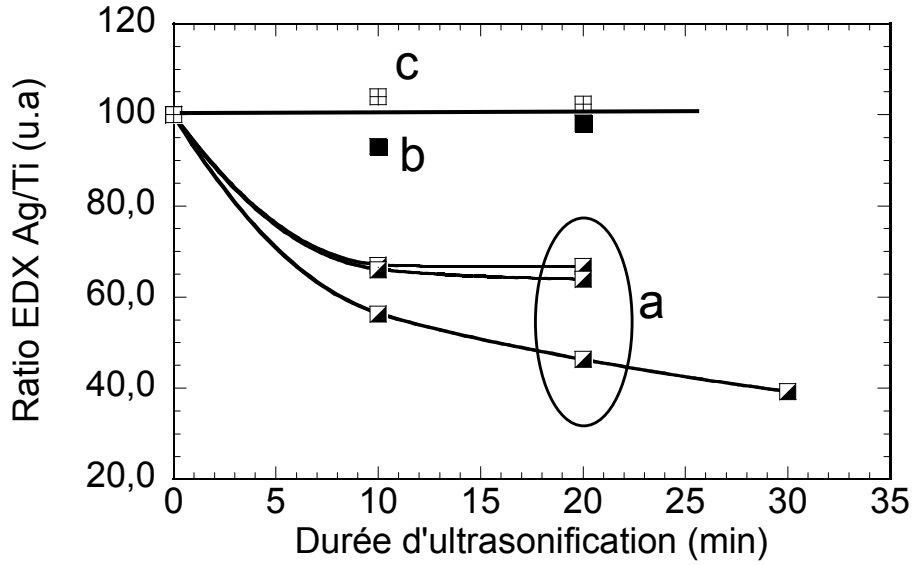


Figure VC- 4: *Ratio Ag/Ti mesuré par EDX sur textile imprégné 10 fois par une suspension Ag^0/TiO_2 optimisée : sans MPTMS sur textile TDV (a), et avec MPTMS sur textile TDV (b) et EMC (c). Le ratio est normalisé par rapport à la valeur mesurée avant ultrasonification.*

V.C.III Approche EETMOS

V.C.III.1 Principe et protocole expérimental

La deuxième approche HOI vise à accrocher les NPs de TiO_2 sur les textiles en utilisant le précurseur 2-(3,4-epoxycyclohexylethyltrimethoxysilane) (EETMOS ; fourni par Aldrich). Ce précurseur est également un méthoxyde de silicium, où un groupement methoxy est substitué par un radical alkyl, constitué d'une chaine C-C aliphatique à base de 8 atomes de carbone liée à l'atome de silicium et d'un cycle époxy en bout de chaine (figure VC-5a). D'une part et similairement aux HOI MPTMS et C16, les groupements methoxy résiduels sont susceptibles de réagir par réactions sol-gel d'hétérocondensation et former des liaisons Ti-O-Si avec les NPs TiO_2. D'autre part, les cycles époxy peuvent s'accrocher aux fibres textiles par "modification" des fibres. Le terme modification dans le domaine textile est utilisé pour désigner un changement de structure ou de composition entrainant une amélioration de certaines propriétés. Il existe une large gamme de traitements permettant la modification des fibres qui consistent en général en des changements de la composition chimique ou de la structure physique des fibres. Ici, nous nous intéressons à une modification de type chimique induite par le précurseur EETMOS sur les fibres coton, constituantes majoritaires de nos textiles modèles. Toutefois, cette modification ne peut pas avoir lieu sans une formulation spécifique des sols à base de EETMOS. Cet aspect a été vérifié par un test préliminaire consistant à imprégner des textiles TDV avec des solutions du précurseur EETMOS pur dilué dans l'éthanol en concentrations variables entre 0 et 0.36 M, puis à caractériser les textiles par pesée. La figure VC-6a montre que le précurseur EETMOS n'imprègne pas le textile TDV pour une concentration dans l'éthanol variant entre 0 et 0.1 M. Par contre, pour des concentrations supérieures, les espèces EETMOS imprègnent le textile en quantité non négligeable. Ce comportement binaire suggère que le mécanisme d'imprégnation ne met pas en œuvre un accrochage chimique (donc robuste) des cycles époxy. Seule une forte concentration en espèces EETMOS permet une imprégnation efficace, ce qui traduit certainement la formation d'un revêtement de type cireux, déjà décrite dans le cas du précurseur HOI C16 au chapitre IV, et ne mettant en œuvre que des liaisons physiques et donc fragiles. Ces conditions d'imprégnation en forte concentration se traduisent en outre par un cartonnage du textile. Ces observations préliminaires traduisent finalement que le précurseur EETMOS pur, i.e. les cycles époxy, ne peuvent pas s'accrocher naturellement sur les textiles

par manque d'affinité avec les fibres, et en particulier les fibres de coton. Ce constat traduit à son tour la nécessité d'ouvrir les cycles époxy pour former des groupements glycols ayant une affinité chimique avec les OH de surface des fibres cellulosiques, conformément à des mécanismes de fixation déjà mentionnés par d'autres auteurs [45-47].

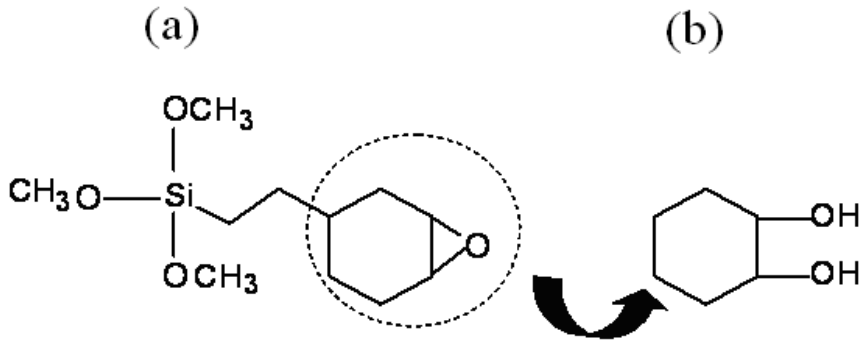


Figure VC- 5 : *Structure chimique générique du précurseur HOI EETMOS (a) et ouverture des cycles époxy en groupements glycols via la formulation d'un sol spécifique (b).*

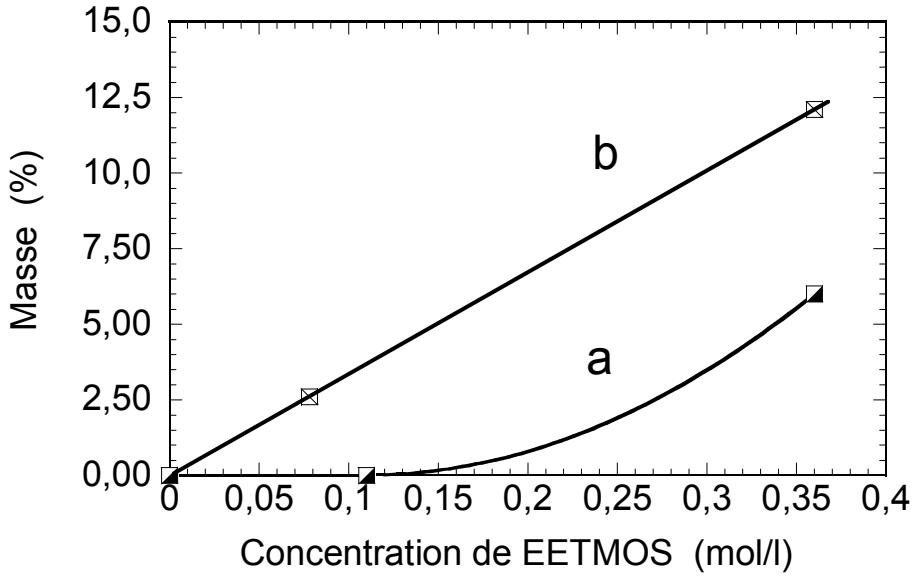


Figure VC- 6 : *Masse de matière imprégnée sur textile TDV avec le précurseur pur (a) et avec le sol EETMOS (b) dilués dans l'éthanol en concentrations variables. Les données par pesée sont normalisées par rapport à la masse du textile nu.*

Des travaux antérieurs menés au LMGP ont permis de mettre au point un sol spécifique à base de EETMOS (noté dans ce qui suit "sol EETMOS" par opposition au EETMOS pur dilué dans de l'éthanol [48]. Cette formulation visait à accroitre la réactivité sol-gel du précurseur EETMOS de façon à le déposer en couches minces homogènes. Cette augmentation de réactivité découlait de (i) une catalyse acide des réactions sol-gel à l'aide d'une solution aqueuse de HCl, (ii) une activation chimique de ces réactions en ajoutant dans le sol un alkoxyde de silicium pur (tétraéthoxysilane, TEOS) comme co-réactif, et (iii) une activation thermique des réactions en chauffant les sols pendant 48 h dans une étuve à 60 °C. Le protocole expérimental utilisé pour la formulation sol-gel de ce sol EETMOS n'a pas fait l'objet d'études supplémentaires dans ce travail de thèse. Nous retiendrons pour la suite que la concentration finale en EETMOS dans le sol est de 0.36 M dans l'éthanol et que le ratio molaire TEOS/EETMOS est de 40%. D'autre part, ces études antérieures ont montré que, outre une augmentation de la réactivité du EETMOS, la catalyse acide à l'aide d'HCl et l'étuvage prolongé à 60°C conduisaient à l'ouverture des cycles époxy du précurseur EETMOS et donnaient lieu à la formation de groupements glycols [48]. Cet effet n'était pas nécessairement recherché à l'époque mais, comme nous l'avons vu précédemment, les groupements glycols peuvent jouer un rôle bénéfique dans l'accrochage sur des fibres cellulosiques. C'est donc cette formulation et ce protocole qui ont été utilisés dans cette thèse. Par la suite, nous nous contenterons de diluer le sol EETMOS en concentrations variables de façon à faire varier la quantité de EETMOS imprégnée sur textile.

L'intérêt de cette formulation, et la fixation du EETMOS sur les fibres coton via la formulation de groupements glycols, sont illustrés dans la figures VC-6b. Les textiles TDV modèles ont été imprégnés avec des sols EETMOS dilués dans l'éthanol en concentrations variables entre 0 et 0.36 M. La quantité de matière imprégnée, puis séchée à 110 °C pendant 10 minutes, a ensuite été quantifiée par pesée. La figure VC-6b montre que la quantité imprégnée augmente linéairement avec la concentration en EETMOS. En d'autres termes, le sol EETMOS s'imprègne sur textile même dans le cas de faibles concentrations, contrairement à ce qui était observé dans le cas du précurseur EETMOS pur (figure VC-6a). Notons que, dans le cas de faibles concentrations, l'imprégnation du sol EETMOS n'entraine aucun cartonnage du textile. Les différences illustrées sur les figures VC-6a et b suggèrent que l'imprégnation du sol EETMOS est favorisée par la présence des groupements glycols

issus de l'ouverture des cycles époxy, i.e. elles traduisent une fixation chimique à la surface des fibres textiles, ce qui introduit la faisabilité d'un accrochage sur le textile via le sol EETMOS. Des études FTIR ont été menées pour appuyer ces conclusions.

V.C.III.2 Caractérisation par spectroscopie FTIR

Les spectres FTIR du précurseur EETMOS pur et du sol EETMOS (sans TiO_2) déposés sur substrats de silicium sont illustrés dans la figure VC-7. Les caractéristiques spectrales liées au EETMOS pur et à sa formulation sol-gel (sol EETMOS) sont essentiellement observées entre 1300 et 700 cm^{-1}. Le spectre du EETMOS pur (Figure VC-7a) montre des bandes correspondant à des groupements méthoxy à environ 1195, 1085 et 800 cm^{-1} [49]. Une bande fine et intense située à 885 cm^{-1} est attribuée à des cycles époxy du précurseur EETMOS pur [50]. Comparé à celui du EETMOS pur, le spectre du sol EETMOS met en évidence la quasi-disparition des bandes méthoxy à 1195 et 800 cm^{-1} (figure VC-7b). Cette observation illustre la consommation de ces groupements par des réactions d'hydrolyse / hétérocondensation avec le TEOS [48]. La bande à 1085 cm^{-1} est quant à elle toujours observée mais elle apparaît considérablement déformée et élargie. Cette bande ne pouvant plus être majoritairement attribuée à des groupements méthoxy, et la réaction d'hétérocondensation EETMOS–TEOS étant susceptible de former un réseau de silice, nous pouvons attribuer en partie la bande à 1085 cm^{-1} de la figure VC-7b à des chaines de silice. Rappelons en effet que, dans la gamme spectrale illustrée ici, les chaines de silice se traduisent typiquement par un mode de vibration TO3 intense à 1080 cm^{-1} et par des modes de plus faible intensité à 1180 cm^{-1} (LO3) et 785 cm^{-1} (TO2) [51]. Ces modes secondaires contribuent probablement au spectre illustré dans la figure VC-7b. De plus, des groupements TEOS non consommés par hétérocondensation (EETMOS-TEOS) ou par polycondensation (TEOS-TEOS) peuvent également contribuer à l'élargissement de la bande à 1085 cm^{-1} et à l'apparition d'une faible bande à 950 cm^{-1} [51]. Globalement, ces données illustrent donc la réactivité sol-gel du sol EETMOS.

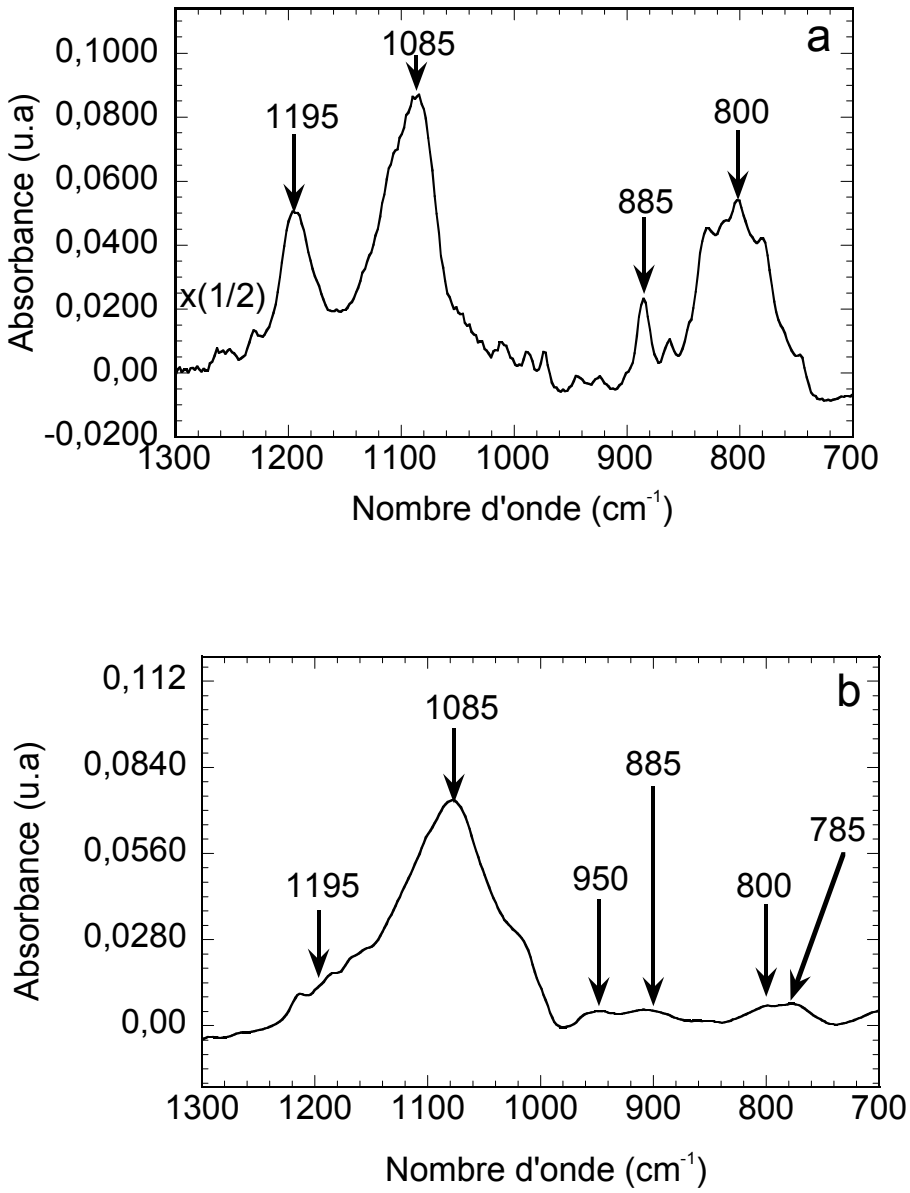


Figure VC- 7: *Spectres FTIR du EETMOS pur (a) et du sol EETMOS (b) déposés sur un substrat de silicium. L'absorbance a été divisée par 2 dans le spectre de la figure VC-7a.*

Comparé au spectre du EETMOS pur (figure VC-7a), le spectre de la figure VC-7b indique également une très forte réduction d'intensité et un élargissement vers les grands nombres d'onde de la bande époxy à 885 cm^{-1}. Il est bien connu que, dans des conditions acides, les cycles époxyde peuvent être hydrolytiquement ouverts pour former des groupements glycols [52-54]. L'étuvage à 60 °C pratiqué dans notre protocole va quant à lui

activer thermiquement cette ouverture de cycles. La réduction d'intensité de la bande à 885 cm^{-1} illustre donc ce mécanisme d'ouverture, et son élargissement vers les plus grande nombres d'ondes est attribué à la formation des groupements glycols découlant de l'ouverture des cycles époxy [55].

V.C.III.3 Accrochage des NPs selon l'approche EETMOS

Pour étudier l'accrochage des NPs TiO_2 sur textile, nous avons dilué une suspension TiO_2 dans un sol EETMOS. Les concentrations de TiO_2 et de EETMOS dans la solution mixte EETMOS-TiO_2 (ET) sont respectivement de 0.06 M et 0.28 M. les solutions ET ont ensuite été imprégnés sur des textiles TDV, puis des tests de lavage ultrasonore et des mesures par pesée ont été réalisés sur ces textiles. Les données sont retranscrites dans la figure VC-8a et comparées avec celles déjà représentées dans la partie B pour un textile TDV imprégné d'une CS de TiO_2 pur (0.24 M) (figure VC-8b).

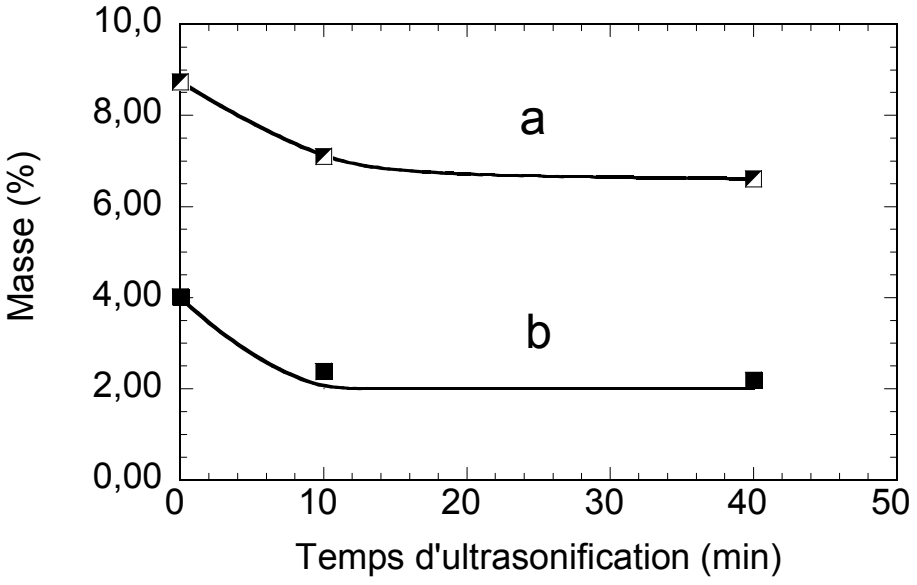


Figure VC-8: *Masse de matière mesurée sur des textiles, imprégnés avec une solution mixte ET (concentration en TiO_2 = 0.06 M et concentration en EETMOS = 0.28 M) (a) et avec une CS pure (0.24 M) (b), puis soumis à un traitement ultrasonore de durée variable. La masse de matière imprégnée a été normalisée par rapport au textile nu.*

La figure VC-8a montre que le textile imprégné avec la solution mixte ET perd de la matière pendant les dix premières minutes d'ultrasonification. Un décrochage additionnel de la matière n'a pas été observé pour un temps de lavage ultrasonore plus long. Cette tendance est similaire à celle observée sur les textiles imprégnés d'une CS pure (figure VC-8b). Toutefois, nous pouvons noter que la quantité de matière résiduelle dans le cas de la solution ET (environ 75 % de la matière initialement imprégnée) est significativement supérieure à la quantité de matière résiduelle en l'absence de EETMOS (environ 50 % de la matière imprégnée). Ces données suggèrent ainsi un accrochage accru de la matière imprégnée à partir du sol EETMOS sur le textile, i.e. une résistance accrue au lavage ultrasonore, qui découlerait de liaisons fortes entre les groupements glycols provenant du EETMOS et les fibres cellulosiques. Toutefois, nous ne pouvons pas conclure directement sur la nature des espèces résiduelles en nous basant uniquement sur des mesures par pesée. Pour répondre à cette question, des analyses EDX ont été réalisées sur des échantillons imprégnés de la solution ET et soumis aux ultrasons. La figure VC-9a montre que le ratio EDX Ti/Si augmente légèrement pendant les 10 premières minutes d'ultrasonification, puis se stabilise progressivement. Au final, l'augmentation du ratio Ti/Si est de l'ordre de 20%. Cette observation ne prouve pas que des particules de TiO_2 (Ti) ne se sont pas décrochées, mais elle suggère que la faible perte de matière mise en évidence par la pesée est principalement due à l'EETMOS (Si) constitutif de la solution ET. Notons que la formulation de cette solution suppose un très large excès de EETMOS (le ratio molaire ETMOS/TiO_2 est d'environ 460 %). Il est donc possible qu'une partie des espèces EETMOS en excès dans la solution mixte ne puissent pas adhérer efficacement sur les fibres textiles et soient décrochées durant l'ultrasonification. À l'inverse, la quantité de EETMOS « utile » favoriserait une adhésion accrue d'une fraction importante des NPs TiO_2 sur le textile via la formation de groupements glycols.

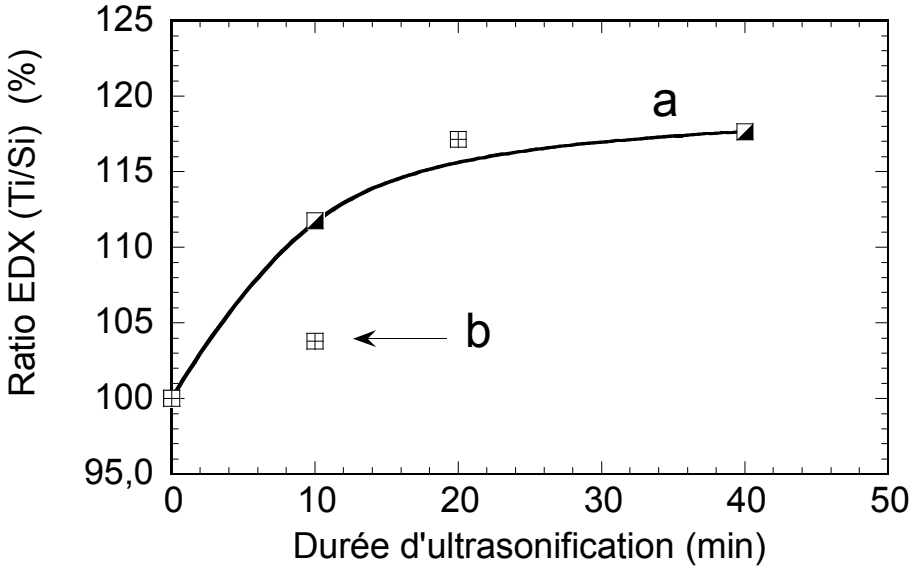


Figure VC- 9 : *Ratio atomique Ti/Si mesuré par EDX sur des textiles TDV, imprégnés d'une solution mixte ET (concentration en TiO_2 = 0.06 M et concentration en EETMOS = 0.28 M) (a) et d'une suspension Ag^0-TiO_2 mélangée au sol EETMOS (concentration en EETMOS = 1.1 × 10^{-2} M) (b), puis soumis à une ultrasonification de durée variable. Les ratios ont été normalisés par rapport à la valeur mesurée avant ultrasonification.*

Toutefois rappelons que, afin de réaliser des mesures par pesée précises, l'approche EETMOS a été étudiée en utilisant des sols ET concentrés en TiO_2 (0.06 M) et EETMOS (0.28 M). En l'occurrence, la concentration en TiO_2 dans notre suspension optimisée Ag^0-TiO_2 n'est que de 2.4 × 10^{-3} M. Nous avons donc réalisé de nouveaux tests en mélangeant notre suspension Ag^0-TiO_2 avec le sol EETMOS, tout en conservant le ration EETMOS/TiO_2 précédent (460 mol%). Etant donné la faible quantité de matière imprégnée dans ces conditions, les textiles soumis aux ultrasons ne pouvaient plus être caractérisés par pesée mais uniquement par EDX. Les données EDX de la figure VC-9b montrent que, bien que la faible quantité de matière imprégnée dans ces nouvelles conditions réduise la précision de la mesure, le ratio Ti/Si suit une tendance similaire à celle illustrée dans la figure VC-9a, i.e. le rapport Ti/Si augmente légèrement au cours de l'ultrasonification. Dans tous les cas, les tendances illustrées dans la figure VC-9 ne montrent aucune chute du ratio Ti/Si qui suggèrerait un décrochage prédominant des NPs TiO_2. Tous ces résultats semblent donc à leur

tour valider la fixation de nos NPs TiO_2 via une réaction double d'accrochage glycol-cellulose et d'hétérocondensation EETMOS-TiO_2.

V.C.IV Association des approches MPTMS et EETMOS

Les approches MPTMS et EETMOS semblant donner des résultats probants, il restait à les valider en les associant. Rappelons que l'association des deux approches MPTMS et EETMOS vise à favoriser un accrochage accru des NPs Ag^0 sur les fibres de coton par création d'une chaine multiple Ag^0-MPTMS-(TiO_2)-EETMOS-coton.

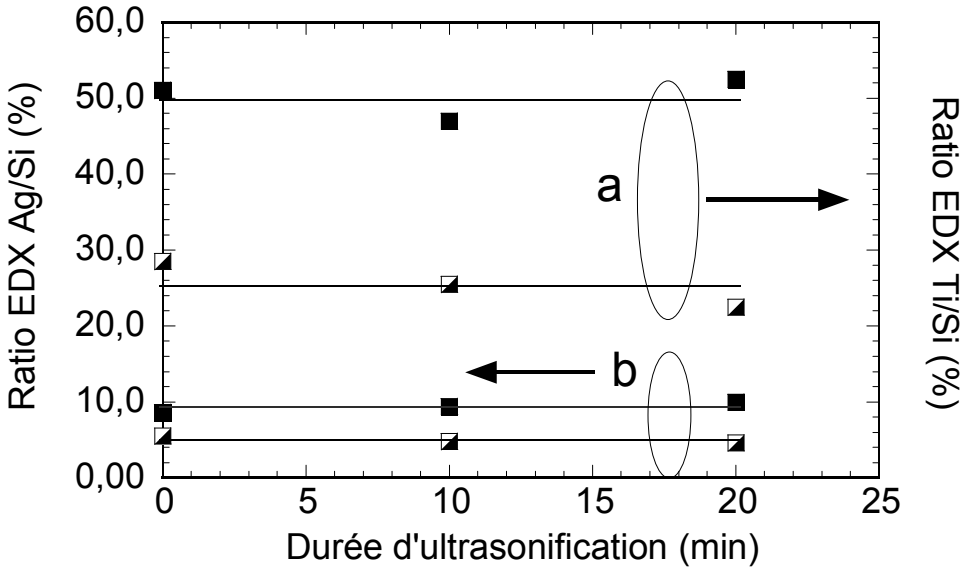


Figure VC- 10 : *Mesures par EDX des ratios Ti/Si (a) et Ag/Si (b) sur des textiles TDV (■) et EMC (◪), imprégnés avec la solution mixte AgMET, et soumis à une ultrasonification de durée variable.*

Dans ce qui suit, nous avons mélangé notre suspension Ag^0-TiO_2 avec du MPTMS et le sol EETMOS, tout en conservant les ratios MPTMS/TiO_2 et EETMOS/TiO_2 précédents. Il en résulte donc une solution mixte Ag^0-MPTMS-EETMOS-TiO_2 (AgMET) dont les concentrations en MPTMS et EETMOS sont respectivement de 1.1×10^{-3} M et 1.1×10^{-2} M. Après mélange, la solution AgMET est agitée magnétiquement pendant 30 min. Il en découle des solutions transparentes et très stables, qui peuvent être utilisées de façon reproductible

pendant au moins une semaine. Cette stabilité indique une très bonne compatibilité des sols à base de MPTMS et d'EETMOS. Afin de valider en partie cette association, des textiles TDV et EMC ont été imprégnées 10 fois avec la solution mixte AgMET, lavés aux ultrasons et analysés par EDX (figures VC-10). Notons tout d'abord que les ratios Ag/Si et Ti/Si mesurés par EDX sont systématiquement plus faibles pour les textiles EMC. Comme nous l'avons mentionné (chapitre III), ces textiles sont partiellement « pollués » par du silicone, ce qui va évidemment contribuer à une augmentation d'intensité du pic $Si_{K\alpha}$ mesuré par EDX. La figure VC-10a montre que, contrairement à ce qui était observé pour des solutions ET (figure VC-9), le ratio Ti/Si mesuré pour les deux textiles n'évolue pas significativement au cours de l'ultrasonification dans le cas de la solution AgMET. Les différences illustrées dans les figures VC-9 et VC-10a découlent peut être de l'erreur expérimentale de la mesure EDX dans le cas d'une faible quantité de matière imprégnée. Pour des raisons qui ne sont pas claires à l'heure actuelle, la présence de MPTMS peut éventuellement expliquer également ces différences. Dans tous les cas, le fait que le rapport Ti/Si ne décroisse pas significativement au cours de l'ultrasonification montre, une fois encore, que le traitement ultrasonore n'induit pas un décrochage prépondérant des NPs TiO_2, ce qui indique que la liaison EETMOS-(TiO_2)-MPTMS (ratio Ti/Si) résiste bien au test d'ultrasonification. La figure VC-10b montre quant à elle que le ratio Ag/Si n'évolue pas non plus au cours de l'ultrasonification conformément aux données des figures VC-4a et b, ce qui démontre la stabilisation de la chaine multiple complète Ag^0-MPTMS-(TiO_2)-EETMOS. Cette stabilisation, associée à l'accrochage accru du EETMOS sur la cellulose illustré par les mesures de pesée de la figure VC-8a, semble donc nous conforter dans l'intérêt de notre double approche HOI visant à fixer solidement les espèces actives Ag^0. Toutefois, seuls des tests anti-bactériens réalisés après des lavages en condition réelles pourraient réellement nous permettre de conclure à un accrochage accru de ces espèces actives via notre double approche HOI. Dans le cadre de cette thèse, nous n'avons malheureusement pas pu aller plus loin dans cette approche. En effet, avant de procéder à l'étude de l'accrochage des NPs Ag^0 sur le textile par des tests anti-bactériens en fonction des tests de lavage, un essai préliminaire a été réalisé pour vérifier que la présence des différentes composantes HOI n'écrantait pas l'activité des NPs Ag^0. Ce test a été réalisé à l'IFTH sur des textiles TDV imprégnés avec la solution mixte AgMET finale sur une bactérie modèle *S. aureus*. Les résultats montrent que l'activité anti-bactérienne de ces textiles fonctionnalisés est nulle (les bactéries ont même tendance à se développer plus facilement que sur le textile nu), ce qui suggère un écrantage des NPs Ag^0 évidemment dû à la présence des

liants HOI. Des caractérisations FTIR réalisées sur un substrat de silicium imprégné avec des multi-gouttes d'une solution AgET (la solution AgMET mais sans MPTMS) permettent d'expliquer facilement ce résultat décevant. Le spectre de la figure VC-11 est en effet totalement dominé par les bandes d'absorption d'une composante silice [51], similairement au spectre de la figure VC-7b dans le cas du sol EETMOS sans TiO_2. Nous pouvons conclure que cette composante de silice illustre la formation d'un réseau polymérique inorganique induit par des réactions d'hétérocondensation (TEOS-EETMOS) et/ou de polycondensation (TEOS-TEOS) découlant de la réactivité de notre sol EETMOS. Ce réseau de silice est à son tour susceptible d'annuler l'activité anti-bactérienne des NPs Ag^0, soit par un écrantage physique empêchant tout contact entre les NPs Ag^0 et les bactéries, soit par écrantage électrique, si on considère que les NPs Ag^0 peuvent aussi agir électroniquement sur les bactéries mais que le réseau de silice est un isolant électrique. Ces résultats ne nous ont donc pas permis de formuler un liant sol-gel des NPs Ag^0, mais ils nous permettent d'en fournir une preuve de concept. Des études à venir devraient porter sur la définition de nouveaux sols EETMOS, en jouant par exemple sur la concentration en EETMOS, la concentration en co-réactif TEOS, les conditions d'étuvage, la teneur en catalyseur acide HCl, afin de réduire la réactivité sol-gel du sol EETMOS tout en préservant l'ouverture des cycles époxy nécessaire à une fixation solide des NPs sur textile.

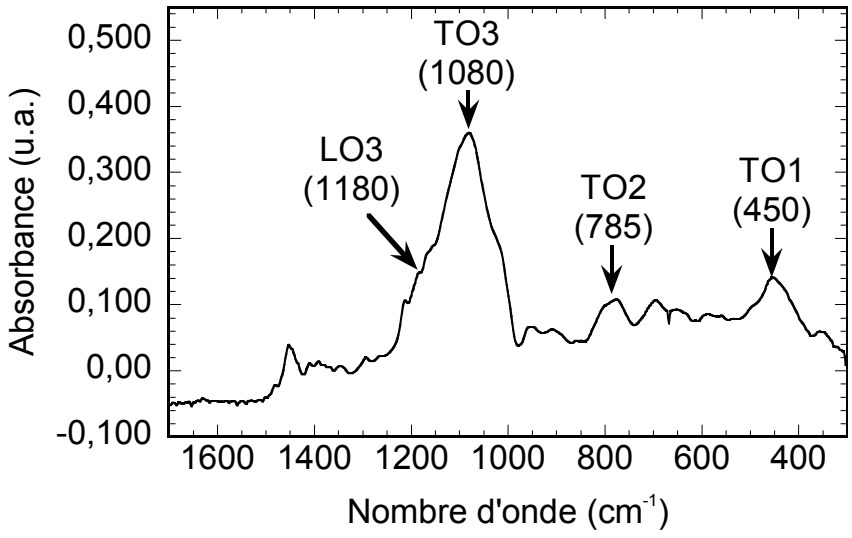


Figure VC- 11 : *Spectre FTIR d'un substrat de silicium imprégné avec 10 gouttes de la solution mixte AgET. Les bandes indexées indiquent la formation d'un réseau de silice.*

Conclusion

Les études décrites dans ce chapitre portent sur la mise au point d'un double protocole d'élaboration par voie chimique en solution liquide (sol-gel et photochimie) conduisant à des NPs d'argent métallique Ag^0 en vue d'une fonctionnalisation anti-bactérienne sur des supports textiles. Ce protocole est basé sur deux étapes d'élaboration : i/ l'élaboration par voie sol-gel de NPs de TiO_2 photocatalytiques en suspension liquide, et ii/ la réduction photocatalytique du nitrate d'argent $AgNO_3$ dilué dans une suspension liquide de TiO_2. L'étude de différents paramètres expérimentaux a permis d'optimiser les suspensions mixtes Ag^0-TiO_2 résultantes selon différents critères. Ces critères incluent la granulométrie et le degré de métallisation des NPs Ag°, qui conditionnent leur activité anti-bactérienne, ou encore la stabilité des suspensions Ag°-TiO_2, qui conditionne leur utilisation reproductible sur le long terme. Il en a résulté une formulation Ag^0-TiO_2 optimale dont le taux d'imprégnation sur textile pouvait être contrôlé via un ajustement préalable de la concentration des NPs en solution par simple dilution dans de l'éthanol absolu. Les suspensions optimisées ont été utilisées pour imprégner des échantillons textiles en conditions ambiantes, en utilisant un dispositif de pad-coating simplifié conçu au laboratoire. Des études par spectrométrie micro-Raman, en permettant une analyse quasi-sélective des fibres de différente nature constitutives des textiles étudiés, ont montré que les suspensions Ag°-TiO_2 se déposent principalement à la surface des composantes fibreuses naturelles (coton) et très faiblement sur les composantes fibreuses synthétiques. Les textiles ainsi fonctionnalisés ont fait l'objet de tests anti-bactériens selon la norme ISO 20743 : 2005. Ces tests ont tout d'abord montré que, si le TiO_2 joue un rôle essentiel dans l'élaboration des NPs Ag°, il n'induit aucune activité antibactérienne sur textile, laquelle découle entièrement des NPs Ag°. Ces tests ont ensuite montré que les textiles fonctionnalisés ont un comportement anti-bactérien aussi bien vis-à-vis d'une souche Gram- (*E. coli*) qu'une souche Gram+ (*L. innocua*, *L. monocytogenes* et *S. aureus*). Les textiles fonctionnalisés semblent plus efficaces contre une souche Gram-négative, mais pour toutes les souches testées, ils peuvent être qualifiés d'actifs, selon la norme ISO 20743/2005, dans le sens où l'activité à 24 heures exprimée en log (UFC/g) est supérieure à 2. Finalement, ces études ont montré qu'une dilution suffisante de la suspension Ag^0-TiO_2 dans l'éthanol permet d'homogénéiser la distribution des NPs actives à la surface des fibres. Bien que la quantité de matière imprégnée soit alors plus faible, il en résulte des textiles plus efficaces, en particulier vis-à-vis des souches Gram +. La réduction de quantité de matière imprégnée permet

également d'annuler des effets de coloration, souvent indésirables pour les applications visées, et qui découlent de la résonnance de plasmon des NPs Ag^0.

Différents essais ont également été réalisés pour tester l'accrochage des NPs actives sur les fibres textiles, ceci pour évaluer en quoi les textiles fonctionnalisés pouvaient être utilisés dans des conditions d'usage pratique. En particulier, des tests simples de laboratoire par exposition aux ultrasons ont montré que, sans avoir fait d'effort particulier pour optimiser l'accrochage des particules actives, une fraction non négligeable des NPs Ag^0 semble solidement fixée à la surface des fibres textiles. Ces observations ont été confirmées par des tests de lavage ménager qui montrent que les textiles fonctionnalisés dans des conditions optimales conservent leur activité antibactérienne après au moins dix cycles de lavage. Toutefois, les cahiers des charges de nos partenaires supposent également des conditions de lavage industriel bien plus sévères que des conditions de lavage ménager. Nous avons donc testé une double approche sol-gel hybride visant à proposer un liant efficace des NPs Ag° sur les fibres textiles. Deux HOI, MPTMS et EETMOS, ont été étudiés pour construire un « légo » textile – TiO_2 – Ag^0 stable en conditions d'usage sévères. Dans ce légo, la forte réactivité de surface des NPs TiO_2 induit une liaison robuste avec les radicaux alkoxydes des précurseurs HOI, de type Ti-O-Si, tandis que, selon la nature de la composante organique les constituant, les HOI assurent une fixation des particules d'argent sur les cristallites TiO_2 via des radicaux sulfonés présents en bout de chaine du HOI MPTMS et une fixation des NPs TiO_2 sur la composante coton des textiles étudiés via des groupements glycol issus des cycles époxy présents en bout de chaine du HOI EETMOS. Les tests de lavage ultrasonore sont encourageants en termes de stabilité de la triple liaison ainsi formée Ag0-…..- (TiO_2)-……-Coton. Toutefois, des études complémentaires demeurent nécessaires pour optimiser la formulation du « liant HOI » par notre double approche sol-gel car, en l'état actuel, le liant conduit à un écrantage des NPs Ag^0 se traduisant par une annulation de leur activité anti-bactérienne.

Au final, les résultats prometteurs obtenus lors de cette étude démontrent l'intérêt d'étudier des NPs Ag^0 pour des applications anti-bactériennes sur textiles. Ils mettent également en évidence l'intérêt des méthodes par voie chimique en solution liquide pour de telles applications. Plus particulièrement, ces travaux nous ont permis de proposer des voies par chimie liquide originales où les NPs TiO_2 jouent un rôle essentiel en vue de proposer des

protocoles simplifiés, particulièrement adaptés à des applications industrielles. Ainsi dans cette étude, nous avons montré que les NPs TiO_2 jouent non seulement un rôle d'"outil" de fonctionnalisation, en promouvant la formation des NPs Ag^0 et leur stabilité en solution liquide, mais également un rôle de "brique" de fonctionnalisation, en favorisant un accrochage « naturel » des NPs Ag^0 sur textile, ou encore en favorisant le greffage de HOI MPTMS et EETMOS en vue de formuler un liant des NPs Ag^0 sur textile.

Références

1. Stoimenov, P.K., Klinger, R.L., Marchin, G.L. and Klabunde, K.J. Langmuir, **18**, p. 6679 (2002).
2. Bosman, A.W., Janssen, H.M. and Meijer, E.W. Chemical Reviews, **99**, p. 1665 (1999).
3. Singh, M., Singh, S., Prasada, S. and Gambhir, I.S. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, **3**, p. 115 (2008).
4. Choi, S.-H., Zhang, Y.-P., Gopalan, A., Lee, K.-P., et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **256**, p. 165 (2005).
5. Takeshi, T., Norihisa, W. and Masaharu, T. Applied Surface Science, **211**, p. 189 (2003).
6. Johans, C., Clohessy, J., Fantini, S., Kontturi, K., et al. Electrochemistry Communications, **4**, p. 227 (2002).
7. Taleb, A., Petit, C. and Pileni, M.P. Chemistry of Materials, **9**, p. 950 (1997).
8. Alila, S., Boufi, S., Belgacem, M.N. and Beneventi, D. Langmuir, **21**, p. 8106 (2005).
9. Eustis, S. and El-Sayed, M.A. ChemInform, **37**, (2006).
10. Brust, M., Fink, J., Bethell, D., Schiffri, D.J., et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun., **16**, p. 1655 (1995).
11. Turkevich, J., Stevenson, P.C. and Hillier, J. Discu. Faraday Soc. , **11**, p. 55 (1951).
12. Dubas, S.T., Kumlangdudsana, P. and Potiyaraj, P. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **289**, p. 105 (2006).
13. Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D.J., et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun., **7**, p. 801 (1994).
14. Wold, A. Chemistry of Materials, **5**, p. 280 (1993).
15. Langlet, M., Kim, A. and Audier, M. Journal of materials science **38**, p. 3945 (2003).
16. Einaga, H. and Harada, M. Langmuir, **21**, p. 2578 (2005).
17. Kraeutler, B. and Bard, A.J. J.Am.Chem.Soc., **100**, p. 4317 (1978).
18. Litter, M.I. Appl.Catal.,B, **23**, p. 89 (1999).
19. Hada, H., Yonezawa, Y., Yoshida, A. and Kurakake, A. J.Phys.Chem., **80**, p. 2728 (1976).
20. Esumi, K., Wakabayshi, M. and Torigoe, K. Col.Surf.A, **109**, p. 55 (1996).
21. Mie., G. Ann. Phys, **25**, p. 377 (1908).
22. Kamat, P.V. The Journal of Physical Chemistry B., **106**, p. 7729 (2002).
23. González, A.L. and Noguez, C. Computational and Theoretical Nanoscience., **4**, p. 231 (2007).
24. Sonnichsen, C., Franzl, T., Wilk, T., Von Plessen, G., et al. New Journal of Physics, **4**, p. 93 (2002).
25. Mock, J.J., Barbic, M., Smith, D.R., Schultz, D.A., et al. Journal of chemical physics **116**, p. 6755 (2002).
26. Ghosh, S.K., Kundu, S., Mandal, M., Nath, S., et al. Journal of Nanoparticle Research **5**, p. 577 (2003).
27. Langlet, M., Kim, A., Audier, M., Guillard, C., et al. J. Mater. Sci., **38**, p. 3945 (2003).

28. www.lasurface.com.
29. Schoen, G. Acta Chemica Scandinavica, **27**, p. 2623 (1973).
30. Gaarenstroom , S.W. and Winograd, N. J. Chem. Phys. , **67**, p. 3500 (1977).
31. Kaushik, V.K. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **56**, p. 273 (1991).
32. Morones, J.R., Elechiguerra, J.L., Camacho, A., Holt, K., et al. Nanotechnology, **16**, p. 2346 (2005).
33. Choi, J.-Y., Kim, K.-H., Choy, K.-C., Oh, K.-T., et al. J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater. , **80B**, p. 353 (2007).
34. Panáček, A., Kvítek, L., Prucek, R., Kolář, M., et al. The Journal of Physical Chemistry B, **110**, p. 16248 (2006).
35. Cho, L.-L. Forensic Science Journal

6 p. 55 (2007).

36. Szabo, N.J. and Winefordner, J.D. Anal. Chem. , **69**, p. 2418 (997).
37. Lippert, T.H., Zimmermann, F. and Wokaun, A. APPLIED SPECTROSCOPY, **47**, (1993).
38. Cushing, B.L., Kolesnichenko, V.L. and O'Connor, C.J. Chem. Rev. , **104**, p. 3893 (2004).
39. Aboozar, T., Meissam, N. and Mozhgan, K.-M. Journal of Electroanalytical Chemistry **628**, p. 48 (2009).
40. Ledung, G., Bergkvist, M., Quist, A.P., Gelius, U., et al. Langmuir, **17**, p. 6056 (2001).
41. Pavlovic, E., Quist, A.P., Gelius, U. and Oscarsson, S. J. Coll. Inter. Sci., **254**, p. 200 (2002).
42. Zucchi, F., Frignani, A., Grassi, V., Trabanelli, G., et al. Corrosion Science, **49**, p. 1570 (2007).
43. Lin-Vien, D., Colthup, N.B., Fateley, W.G. and Grasselli, J.G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules,* (1991).
44. Primeau, N., Vautey, C. and Langlet, M. Thin Solid Films, (1997).
45. Mahltig, B., Haufe, H. and Böttcher, H. Journal of Materials Chemistry, **15**, p. 4385 (2005).
46. Mahltig, B. and Böttcher, H. J. Sol-Gel Sci. Technol., **27**, p. 43 (2003).
47. Daoud, W.A., Xin, J.H. and Tao, X. J. Am. Ceram. Soc., **87**, p. 1782 (2004).
48. Briche, S., Riassetto, D., Gastaldin, C., Lamarle, C., et al. J.Mat.Sci., **43**, p. 5809 (2008).
49. Viart, N. and Rehspringer, J.L. J. Non-Cryst. Solids, **195**, p. 223 (1996).
50. Decker, C., Nguyen Thi Viet, T. and Le Xuan, H. Eur Polym J, **32**, p. 1319 (1996).
51. Primeau, N., Vautey, C. and Langlet, M. Thin Solid Films, **310**, p. 47 (1997).
52. Philipp, G. and Schmidt, H. J Non-Cryst Sol, **82**, p. 31 (1986).
53. Nass, R., Arpac, E., Glaubitt, W. and Schmidt, H. J Non-Cryst Sol, **121**, p. 370 (1990).
54. Schmidt, H. and Seiferling, B. Mater Res Soc Symp Proc, **73**, p. 739.
55. Jabbour, J., Callas, S., Gatti, S., Kribich, R., et al. J Non-Cryst Sol **354**, p. 651 (2008).

Chapitre VI

Fonctionnalisation anti-bactérienne de supports textiles par des NPs composites à base d'ammonium quaternaire

Sommaire

VI.I Introduction 191
VI.II Protocole expérimental 193
VI.III Aspects chimiques 195
VI.IV Aspects morphologiques 200
VI.V Evaluations anti-bactériennes 204
VI.V.1 Résultats 204
VI.V.2 Discussions 208
VI.VI Potentiel de notre protocole de fonctionnalisation 210
VI.VII Conclusion 214

VI.I Introduction

Comme nous l'avons montré au chapitre précédent, des propriétés anti-bactériennes *actives* peuvent être conférées à des supports textiles via une imprégnation par des NPs Ag^0. Bien que les performances obtenues dans ces conditions soient très encourageantes, il nous a semblé intéressant de tester une autre approche de fonctionnalisation anti-bactérienne *active*. L'intérêt de tester différents agents anti-bactériens est de pouvoir couvrir un spectre d'action élargi, ou encore de mettre en synergie l'activité de différents agents. Parmi les nombreuses variétés connues d'agents anti-bactériens, des espèces contenant un cation ammonium quaternaire (QAC) ont été largement utilisées pendant des décennies pour désinfecter les surfaces environnementales, par exemple dans les milieux cliniques et industriels. L'intérêt de ces espèces découle d'avantages spécifiques, en particulier un large spectre d'activité contre les bactéries Gram-négatives et Gram-positives, les levures, ou les moisissures, ainsi qu'une efficacité sur une large gamme de pH [1-5]. Des composés dérivés de ces espèces sont utilisés dans des applications commerciales variables allant de conservateurs cosmétiques à des désinfectants et produits d'hygiène en milieu hospitalier. Des composés à base de QAC, conçus pour conférer une fonctionnalisation anti-bactérienne sur des supports textiles, ont également déjà été soumis à de nombreuses évaluations et commercialisés [6-8]. En outre, ces composés font encore l'objet de recherches intensives. Dans la littérature récente, de nombreux travaux ont, par exemple, été proposés pour améliorer la procédure de finissage anti-bactérien et les performances des textiles finis. Le dépôt de composés à base de QAC peut être obtenu par des techniques physiques sur différents types de supports [9], mais la fonctionnalisation anti-bactérienne des textiles est généralement réalisée par la préparation chimique préliminaire de solutions liquides à base de QAC, qui peuvent à leur tour être imprégnées en utilisant des techniques à coûts réduits tels que le pad-coating, le spray-coating ou autres méthodes d'enduction [10]. Ces solutions liquides peuvent, entre autres, être préparées par des méthodes chimiques tout-organiques [11-13].

Comme nous l'avons déjà vu, un autre moyen pratique pour conférer des fonctionnalités particulières sur des textiles, à partir de solutions liquides, repose sur la mise en œuvre des méthodes sol-gel. Certains auteurs ont tiré profit de ces méthodes pour intégrer physiquement des espèces tout-organiques à base de QAC au sein d'un réseau minéral de silice déposé à la surface des fibres textiles [14-16]. Ces auteurs décrivent de bonnes performances anti-bactériennes des textiles ainsi fonctionnalisés. Comme nous l'avons déjà montré dans les chapitres IV et V, les espèces organiques peuvent également être déposées par voies sol-gel en utilisant une approche hybride organique / inorganique (HOI). Rappelons que les précurseurs alkoxydes HOI contenant de longues chaînes organiques sont généralement peu réactifs à des réactions sol-gel [17-18]. Dans ce cas, des procédures spécifiques et des protocoles plus ou moins complexes doivent être mis en œuvre pour activer les réactions sol-gel. Des approches sol-gel utilisant un alkoxyde hybride à base de QAC (QACHA) ont déjà été étudiées pour différentes applications (non anti-bactériennes) [19-21]. Des produits commercialisés destinés à conférer des propriétés anti-bactériennes sur différents supports, y compris des textiles, sont également basés sur un QACHA dilué dans une solution liquide [7-8], et certains travaux très récents ont aussi porté sur la fonctionnalisation anti-bactérienne de textiles à partir de précurseurs QACHA [7-8]. Cependant, il est surprenant de noter que la littérature consacrée à la fonctionnalisation anti-bactérienne de textiles via la mise en œuvre par voie sol-gel de précurseurs QACHA est extrêmement rare.

Nous avons présenté au chapitre IV une approche sol-gel de fonctionnalisation des textiles basée sur l'imprégnation de NPs composites C16-TiO_2. Dans le travail qui suit, nous avons donc étudié en quoi cette méthode pouvait être adaptée à une approche sol-gel hybride conduisant à des NPs composites QACHA-TiO_2 (QT), afin d'induire une fonctionnalisation anti-bactérienne *active* efficace sur des tissus textiles. Dans ce chapitre, nous montrons tout d'abord comment la formulation des sols composites QT ainsi formés influence la composition chimique des espèces dérivées déposées à la surface de substrats de silicium, choisis comme supports modèles, ainsi que la morphologie des revêtements ainsi obtenus. Les résultats sont ensuite extrapolés à la fonctionnalisation anti-bactérienne de textiles TDV (coton-polyester). Finalement, nous présentons de premières évaluations de l'accrochage « naturel » des NPs composites QT sur les fibres textiles.

VI.II Protocole expérimental

Rappelons que l'approche hybride proposée dans ce travail consiste en i) la préparation d'une suspension cristalline (CS) de TiO_2, et ii) le greffage du précurseur HOI sur les NPs de TiO_2. Comme expliqué au chapitre IV, cette méthode repose sur deux aspects essentiels. Tout d'abord, la CS préparée par voie sol-gel présente une grande stabilité dans le temps et peut être utilisée dans des conditions reproductibles pendant des semaines ou des mois. De plus, des HOI, même faiblement réactifs par voie sol-gel, peuvent facilement être greffés sur les NPs TiO_2 par une simple dilution dans une CS, juste avant imprégnation du textile et sans nécessiter aucune formulation ou protocole sol-gel particulier. Cette dernière caractéristique découle de la forte réactivité de surface des NPs TiO_2, i.e. leur capacité à former des liaisons Ti-O-Si par des réactions d'hétérocondensation, ce qui conduit à des NPs composites HOI-TiO_2.

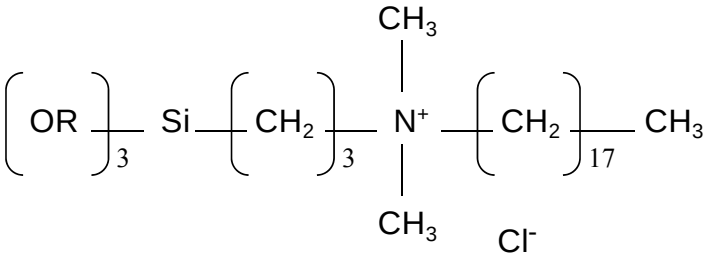


Figure VI-1 : *Schéma générique illustrant la structure chimique du précurseur QACHA. (OR représente un groupement methoxy).*

Rappelons que la CS est constituée de NPs TiO_2 concentrées à 0.24 M dans l'éthanol. Des sols QT ont ensuite été formés en utilisant le 3-(trimethoxysilyl)propyl octadecyldimethylammonium chloride (42% en poids dans le méthanol ; fourni par Sigma Aldrich) comme précurseur QACHA. Comme le montre la représentation générique illustrée dans la figure VI-1, ce précurseur consiste en un méthoxyde de silicium, avec trois groupements méthoxy éventuellement susceptibles de réagir par réactions sol-gel de polycondensation ou d'hétérocondensation, et un quatrième groupement méthoxy qui a été substitué par une chaîne organique contenant le QAC. Dans cette structure, le cation ammonium est entouré par deux radicaux méthyles, une courte chaîne alkyle liée à l'atome de silicium et une longue chaine C-C hydrophobe formée de 18 atomes de carbone. L'ion Cl^-

joue le rôle de contre-anion capable de se dissocier en solution liquide. Dans ce travail, le précurseur QACHA pur a tout simplement été dilué dans la CS dans des concentrations allant de 0 à 0.37 M. En raison des effets de dilution provoqués par le précurseur QACHA, la concentration de TiO_2 dans le sol QT varie de 0.24 à 0.12 M. Dans ce qui suit, les données expérimentales seront uniquement référencées par rapport à la concentration en QACHA dans les sols QT, i.e. ces sols seront noter QTx, où x représente la concentration de QACHA en solution. Les sols QT sont ensuite agités magnétiquement pendant 10 min, puis ils peuvent être utilisés pour l'imprégnation des différents supports étudiés ici. Il est à mentionner que les sols QT avec les plus faibles concentrations en QACHA présentent une excellente stabilité pendant un vieillissement en bouteille, alors que les sols QT avec une concentration en QACHA supérieure à 0.075 M forment progressivement un mélange bi-phasé. D'un point de vue pratique, cette instabilité n'a pas de conséquence néfaste, puisqu'un sol homogène peut facilement être restauré par agitation magnétique, même après un vieillissement en bouteille de plusieurs semaines. Dans toute la gamme de concentrations en QACHA testées ici, les sols QT peuvent finalement être utilisés pendant plusieurs heures dans des conditions parfaitement reproductibles. La possibilité de restaurer facilement des sols QT homogènes i / résulte de la stabilité des CS de TiO_2, et ii / fournit une première indication sur le fait que le précurseur QACHA ne subit aucune évolution chimique significative dans le sol QT en raison de sa faible réactivité sol-gel. La formation d'un mélange bi-phasé est probablement due à une interpénétration progressive des longues chaînes organiques constituant le QACHA, ce qui produit un gel physique de type cireux qui peut être facilement redilué par agitation magnétique. Ce mécanisme d'interpénétration, déjà discuté lors de l'étude menée avec le HOI C16 et qui sera de nouveau analysé dans ce qui suit, peut en particulier être favorisé par l'affinité mutuelle des longues chaînes organiques hydrophobes du précurseur QACHA [5]. Au final, tous ces aspects illustrent deux spécificités de notre protocole expérimental, qui reposent sur i / la stabilité relative des sols QT et la possibilité de les restaurer facilement, et ii / la stabilité à long terme de la CS de TiO_2, qui permet de préparer facilement des nouveaux sols QT en utilisant une même CS sur une longue période de temps.

VI.III Aspects chimiques

Des dépôts préliminaires par spin-coating sur des substrats de silicium ont fourni quelques indications supplémentaires sur la faible réactivité sol-gel du précurseur QACHA. Un dépôt du précurseur liquide pur (non dilué) induit une pâte épaisse sur le substrat qui peut facilement être décapée par un simple rinçage à l'éthanol. Lorsque le précurseur est dilué dans de l'éthanol en l'absence de NPs TiO_2, les revêtements découlant démouillent la surface du substrat. Les sols les plus concentrés conduisent à des larges zones dénudées du substrat, tandis que pour les plus faibles concentrations, la matière déposée ne peut plus être observée à la surface du substrat. Dans ce dernier cas, nous supposons que toutes les espèces QACHA ont été éjectées du substrat de silicium par les forces centrifuges au cours de la procédure de spin-coating à l'état liquide, similairement au comportement du HOI C16 en l'absence de TiO_2 (chapitre IV). Ces observations illustrent différents comportements néfastes découlant de l'absence de liaisons chimiques suffisamment développées induites par des réactions sol-gel efficaces. Comme expliqué dans la partie expérimentale, nous pensons que les espèces QACHA peuvent être greffées à la surface des NPs TiO_2, ce qui peut améliorer de manière significative leur fixation à la surface du substrat, similairement à ce qui a été observé dans le cas des espèces C16 (chapitre IV) [22]. Ces aspects peuvent à leur tour être analysés sur la base d'études FTIR menées sur des substrats de silicium.

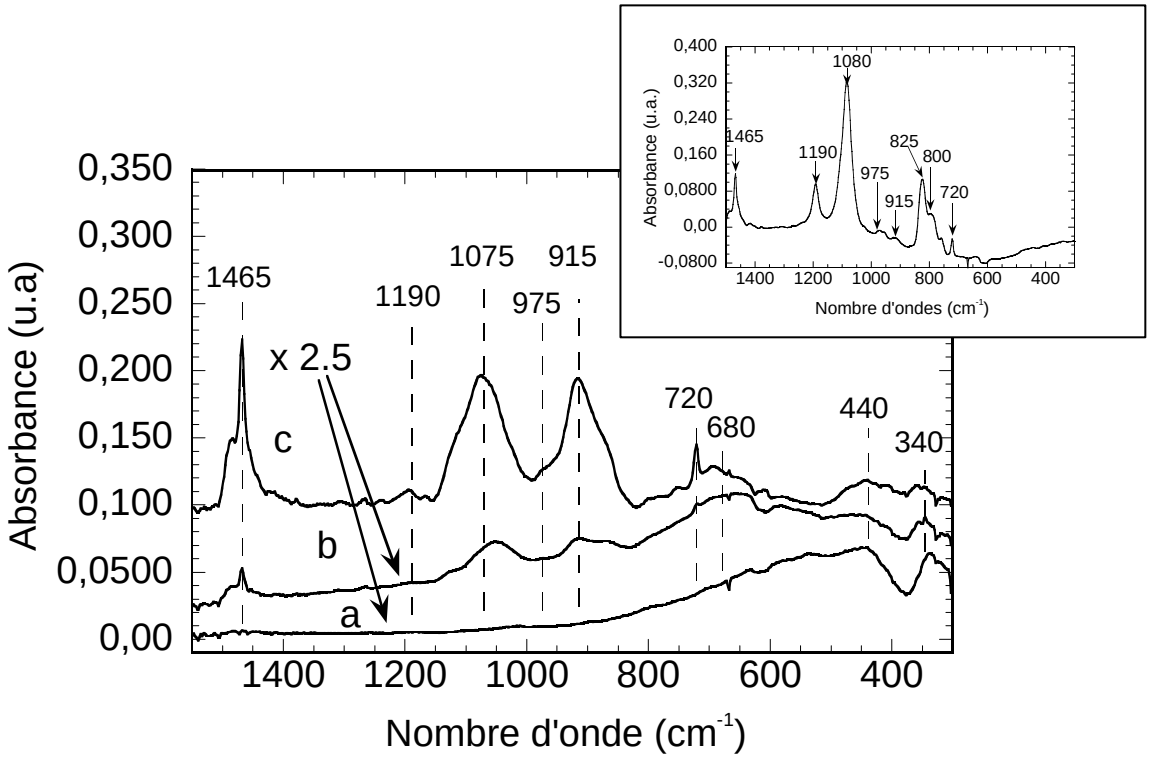


Figure VI-2: *Spectres FTIR dans la gamme spectrale des faibles nombres d'onde pour un substrat de silicium imprégné d'un sol QT0.008 (a), QT0.08 (b), et QT0.37 (c). L'insert représente le spectre du précurseur QACHA pur dans la même gamme spectrale. L'absorbance a été multipliée par un facteur 2.5 dans les spectres des figures VI-2a et b.*

Les figures VI-2a à c montrent les spectres FTIR de substrats de silicium imprégnés de sols QT avec différentes concentrations en QACHA. Dans la gamme des faibles nombres d'onde, deux bandes à 340 et 440 cm^{-1}, ainsi qu'un large épaulement s'étendant du coté des grands nombres d'onde de la bande à 440 cm^{-1}, correspondent respectivement à deux modes de vibrations TO et une combinaison de modes LO des liaisons Ti-O-Ti constitutives des particules de TiO_2 [23]. Comme l'illustre la figure VI-2a pour un revêtement QT0.008, aucune bande supplémentaire n'a pu être observée dans la gamme des faibles nombres d'onde dans le cas de sols QT avec une très faible concentration en QACHA. Une augmentation de la concentration en QACHA induit l'émergence progressive de nouvelles bandes dans la gamme spectrale des faibles nombres d'onde. Cela est illustré dans les spectres des figures VI-2b et c pour des revêtements obtenus respectivement avec des sols QT0.08 et QT0.37. En particulier, plusieurs bandes peuvent être appréciées dans le cas du sol le plus concentré QT0.37 (figure

VI-2c). La plupart de ces bandes apparaissent également dans le spectre du précurseur QACHA pur. Comme le montre l'insert de la figure VI-2, le précurseur pur se caractérise par des bandes à 1190, 1080 et autour de 800 cm^{-1} qui sont attribuées à des groupements méthoxy [24]. Les bandes à 1465 et 720 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux modes vibrationnels de balancement et cisaillement du groupement méthylène (CH_2) constituant les longues chaînes organiques du précurseur QACHA [25]. Les modes d'élongation asymétrique et symétrique correspondants ont également été observés sous la forme de bandes intenses à 2920 et 2850 cm^{-1} (non illustré ici).

Il est également intéressant de noter la présence d'une très faible bande à 975 cm^{-1}. Dans la littérature, une faible bande attribuée aux cations ammonium quaternaire est généralement observée dans la gamme spectrale 990 - 950 cm^{-1} [26-29]. La localisation exacte de cette bande dépend à son tour de la nature des radicaux chimiques liés au QAC. Nous concluons donc que la bande observée à 975 cm^{-1} dans la figure VI-2c et l'insert de la figure VI-2 illustre la présence de QAC à la surface du substrat. Les spectres des figures VI-2b et c mettent aussi en évidence plusieurs caractéristiques spectrales qui ne sont pas observées dans le spectre du précurseur QACHA pur. Par rapport au précurseur pur, les bandes méthoxy à 1190 et 800 cm-1 n'apparaissent quasiment plus et la bande méthoxy à 1075 cm^{-1} apparait sensiblement élargie. Cet élargissement peut en partie être attribué à une réaction de trans-estérification promue par l'éthanol utilisé comme solvant dans le sol QT, i.e. le remplacement partiel des groupements méthoxy par des éthoxy. En effet, les bandes les plus intenses d'un éthoxyde de silicium sont localisées à 1080 et 1100 cm^{-1} [30]. Ainsi, la bande élargie à 1075 cm^{-1} peut partiellement représenter une combinaison de groupements méthoxy résiduels et de groupements éthoxy nouvellement formés. Pour des raisons mentionnées précédemment, les groupements alkoxy du précurseur QACHA ne sont pas susceptibles de former un réseau polymérique Si-O-Si par des réactions sol-gel. Cependant, des groupements adjacents d'une même molécule QACHA, ou des groupes constitutifs de molécules voisines, peuvent localement subir des réactions de condensation conduisant à la formation d'espèces cycliques (Si-O-Si) de petite taille. Ces bandes peuvent également participer à leur tour à l'élargissement de la bande méthoxy à 1075 cm^{-1} [24]. Les spectres des figure VI-2b et c montrent également une bande intense située à 915 cm^{-1}. Une telle bande est attribuée à des liaisons non pontantes $Si\text{-}O^-$, qui illustrent à leur tour la formation de très petits

clusters $(SiO)_x$ (avec x inférieur à 6) [31-33]. Toutes ces observations confirment que, même si des groupements alkoxy du précurseur QACHA peuvent éventuellement participer, de manière très limitée, à des réactions sol-gel, un développement significatif d'un réseau polymèrique constitué de chaînes Si-O-Si ne peut pas avoir lieu. Enfin, les spectres des figures VI-2b et c illustrent l'apparition d'une bande large croissant à environ 680 cm^{-1}, ce qui induit une déformation marquée de l'épaulement LO Ti-O-Ti observé dans la figure VI-2a. Cette bande n'apparaît pas dans le spectre du précurseur QACHA pur. Une bande similaire a déjà été observée dans le cas des sols C16-TiO_2 étudié dans le chapitre IV. Elle indique la formation de liaisons Ti-O-Si à la surface des particules de TiO_2 via des réactions d'hétérocondensation, i.e. le dépôt de NPs composites QT à la surface du substrat. Rappelons que, lorsqu'elles sont diluées dans de l'éthanol dans les gammes de concentration illustrées dans les figures VI-2a et b, mais en l'absence de NPs TiO_2, les espèces QACHA démouillent totalement le substrat et aucun spectre IR ne peut être acquis. Cette observation montre clairement que les réactions d'hétéro-condensation se produisant à la surface de NPs TiO_2 jouent un rôle bénéfique dans la fixation uniforme des espèces QACHA à la surface du substrat de silicium.

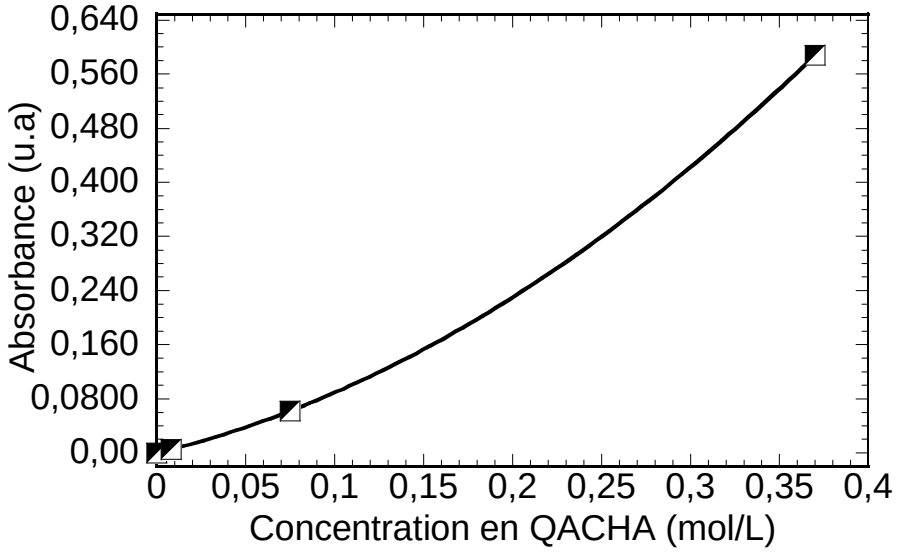


Figure VI-3: *Influence de la concentration en QACHA dans les sols QT sur l'absorbance de la bande IR CH_2 (2920 cm^{-1}) des espèces QT dispersées à la surface de substrats de silicium.*

Les spectres IR de la figure VI-2 fournissent également des indications supplémentaires sur les mécanismes impliqués dans la fixation des espèces QACHA. Globalement, ces spectres montrent que l'augmentation de la concentration en QACHA dans les sols QT induit un nombre croissant d'espèces QAC fixées à la surface du substrat. Cet aspect est également illustré dans la figure VI-3, qui montre les variations d'intensité de la bande CH_2 à 2920 cm^{-1} du précurseur QACHA en fonction de sa concentration dans le sol QT. Cette figure indique que l'intensité de la bande augmente même plus rapidement que la concentration de QACHA en solution en suivant une sorte d'évolution parabolique. Cette observation est corroborée par les variations d'intensité des bandes QACHA illustrées dans les figures VI-2b et c. Ces figures montrent que l'augmentation de la concentration en QACHA de 0.08 à 0.37 M favorise une croissance notable de l'intensité des bandes correspondant à ce précurseur, tandis que l'intensité de la bande Ti-O-Si à 680 cm^{-1} n'augmente pas significativement. Ces aspects indiquent que l'augmentation de la quantité de QACHA déposé dans cette gamme de concentration n'implique pas une contribution significative des réactions d'hétéro-condensation à la surface des NPs TiO_2. Notons que, pour les échantillons illustrés dans les figures VI-2a et b, le rapport molaire QACHA/TiO_2 dans les sols QT est égal ou inférieur à 0.3, alors que ce ratio est égal à 3 pour l'échantillon illustré dans la figure VI-2c. Ces données indiquent un excès considérable de QACHA dans le dernier cas. Ainsi, les caractéristiques spectrales illustrées dans les figures VI-2 et 3 illustrent probablement un comportement bi-régime qui dépend à son tour de la concentration relative de QACHA dans les sols QT. Au-dessous d'une certaine concentration seuil, la fixation des espèces QACHA à la surface du substrat repose essentiellement sur un mécanisme impliquant des réactions d'hétérocondensation par greffage sur les NPs TiO_2. Ce greffage chimique devrait favoriser une fixation robuste des espèces QACHA à la surface des NPs TiO_2. Au-dessus de cette concentration seuil, la surface des NPs TiO_2 est probablement saturée avec des liaisons Ti-O-Si, en sorte que les espèces QACHA greffées écrantent la surface de TiO_2. Ainsi, les espèces QACHA en excès ne peuvent plus réagir chimiquement à la surface des NPs TiO_2. Elles sont alors probablement fixées à la surface du substrat par une interpénétration physique de leurs longues chaînes organiques avec celles des espèces greffées chimiquement sur les NPs TiO_2, i.e. un mécanisme physique produisant un revêtement de type cireux.

VI.IV Aspects morphologiques

Des études morphologiques ont été réalisées de façon routinière sur des substrats de silicium recouvert de sols QT. Il est important de noter que les aspects morphologiques décrits ci-après sont représentatifs de la totalité des substrats étudiés. Comme mentionné précédemment dans ce manuscrit, le dépôt d'une CS pure sur des substrats de silicium donne des films continus de TiO_2 avec une bonne homogénéité et qualité optique. Un aspect similaire a été observé lorsque les substrats de silicium sont imprégnés avec des sols QT contenant une faible concentration en QACHA de 0.01 M ou moins (non illustré ici). A l'inverse, une augmentation de concentration du précurseur QACHA dans le sol QT provoque des changements morphologiques significatifs qui peuvent être séparés en deux gammes distinctes de concentration en QACHA typiquement illustrées dans les figures VI-4a et b.

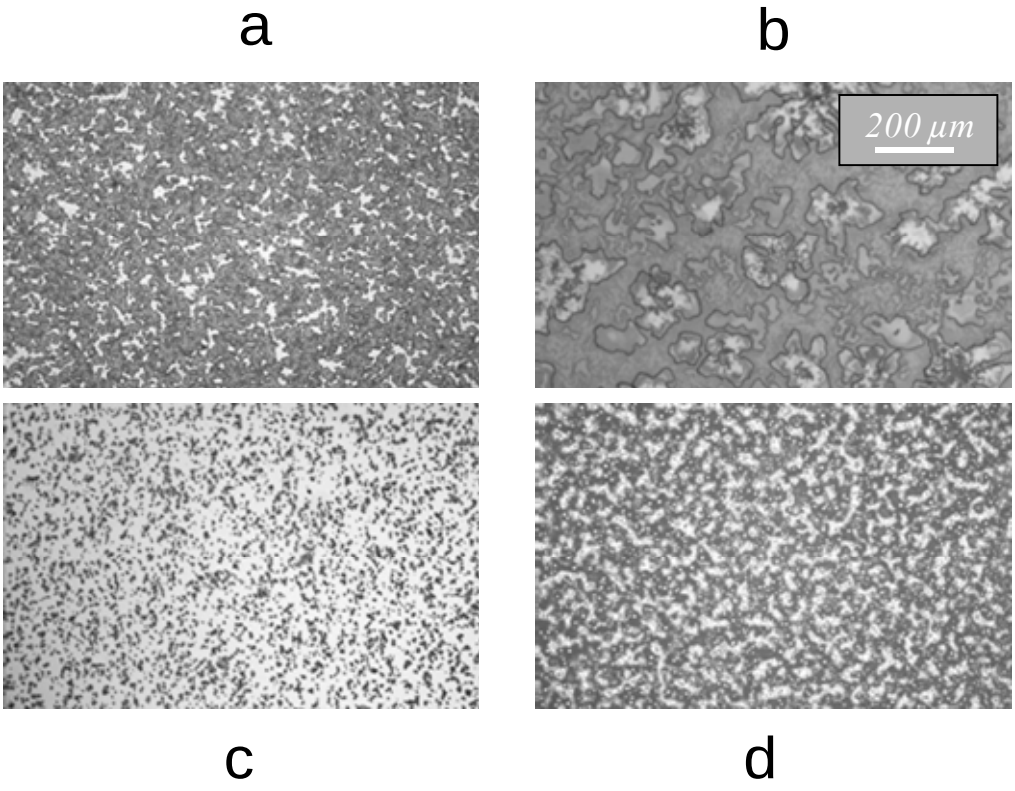


Figure VI-4: *Micrographies optiques d'un substrat de silicium imprégné avec un sol QT 0.08 avant (a) et après dilution par un facteur 4 dans l'éthanol (c) et un sol QT0.37 avant (b) et après dilution par un facteur 6 dans l'éthanol (d). La barre d'échelle est la même pour toutes les images.*

La figure VI-4a représente la micrographie optique d'un revêtement QT0.08. Dans cette gamme de concentration modérée en QACHA, les sols QT conduisent à des revêtements de type "dentelle", où des zones du substrat revêtues de manière continue coexistent avec des zones dénudées (cf régions claires dans la figure VI-4a) dont la dimension caractéristique est de quelques dizaines de microns. Les aspects morphologiques présentés dans cette image illustrent probablement des effets de démouillage partiel induits par les forces capillaires qui se développent au cours de l'étape de séchage post-dépôt. Comme expliqué antérieurement dans ce manuscrit, dans les protocoles sol-gel traditionnels utilisant des alkoxydes suffisamment réactifs, la formation de liaisons chimiques fortes, via des réactions efficaces de polycondensation, contrecarre l'effet des forces capillaires et empêche le démouillage. Puisque le précurseur QACHA greffé sur les NPs TiO_2 ne peut pas subir des réactions significatives de polycondensation, des effets de démouillage partiels sont inévitables dans nos conditions de travail. Toutefois, la micrographie de la figure VI-4a montre que les zones revêtues restent très uniformément réparties à la surface du substrat. Rappelons une fois encore que, en l'absence de nanoparticules de TiO_2, les espèces QACHA déposées dans des conditions de concentration similaires tendent à démouiller totalement le substrat. Nous en concluons donc que les NPs composites QT peuvent être stabilisées à la surface du substrat de silicium par la formation de liaisons pontantes Ti-O-Si permettant leur fixation uniforme à la surface du substrat, similairement à ce qui se passe dans le cas des films de CS pure. Rappelons que lors de l'évaporation post-dépôt du solvant, des liaisons pendantes Ti-OH formées à la surface des particules TiO_2 peuvent réagir par des réactions d'hétéro-condensation avec les liaisons pendantes Si-OH de la couche de silice naturellement présente à la surface du substrat de silicium. Il en résulte la formation de liaisons pontantes Ti-O-Si qui permettent à leur tour la fixation uniforme des NPs QT à la surface du substrat. Ce mécanisme peut donc entrer en concurrence avec des réactions d'hétéro-condensation impliquées dans le greffage des espèces QACHA à la surface des NPs TiO_2 au cours de la procédure de dépôt.

Une augmentation supplémentaire de la concentration en QACHA dans les sols QT engendre de nouveaux changements morphologiques qui sont typiquement illustrés dans la figure VI-4b pour un revêtement QT0.37. Dans ces conditions, le substrat de silicium apparaît continument revêtu mais, comme illustré dans la figure VI-4b par des contrastes de couleurs résultant d'effets d'interférences optiques, ce revêtement présente de fortes variations locales

en épaisseur. Des mesures ellipsométriques indiquent une épaisseur moyenne d'environ 1 µm. Les variations locales d'épaisseur sont, ici encore, probablement dues à des effets de tension de surface en relation avec un réseau oxyde insuffisamment développé. Comme discuté précédemment, le dépôt des sols QT avec de fortes concentrations en QACHA repose principalement sur l'interpénétration physique des chaînes organiques du QACHA. Nous en concluons donc que les évolutions morphologiques illustrées dans les figures VI-4a et b illustrent i / un mécanisme de dépôt impliquant essentiellement des NPs composites QT dans le cas de sols avec une concentration suffisamment faible en QACHA, ce qui induit des revêtements de type "dentelle", et ii / dans le cas de sols plus fortement concentrés en QACHA, un mécanisme de dépôt où la fixation physique des espèces QACHA en excès devient prépondérante, ce qui conduit à des revêtements continus de type cireux. Cependant, des tests préliminaires ont également indiqué que l'imprégnation avec les différents sols QT présentés jusqu'ici résultent en un raidissement indésirable des textiles, quelles que soient les morphologies décrites précédemment. Il est important de noter que de tels effets indésirables sont rarement abordés dans la littérature consacrée à la fonctionnalisation sol-gel des tissus textiles. Dans le cas présent, ce raidissement a été attribué à une quantité excessive de matière imprégnée. De nouvelles expériences ont donc été réalisées avec des sols QT dilués dans de l'éthanol. Les figures VI-4c et d montrent les micrographies optiques de substrats de silicium imprégnés avec les sols illustrés dans les figures VI-4a et b, qui ont été dilués respectivement par un facteur 4 (sol QT0.02) et 6 (sol QT0.06). D'une part, la figure VI-4c indique que la dilution du sol QT0.08 par un facteur 4 induit des changements morphologiques importants, i.e. le revêtement de type "dentelle" illustré dans la figure VI-4a évolue vers un revêtement discontinu sous forme d'ilots. Cette observation indique sans doute qu'une dilution supplémentaire dans l'éthanol renforce les effets de démouillage. Toutefois, la micrographie de la figure VI-4c montre aussi que les particules composites QT demeurent uniformément dispersées à la surface du substrat. D'autre part, la figure VI-4d indique que la dilution du sol QT0.37 par un facteur 6 ne provoque pas de changements morphologiques significatifs. Comme le montrent les variations de couleurs d'interférences, le revêtement obtenu semble couvrir continument la surface du substrat avec de fortes variations locales en épaisseur. Dans ces conditions, les mesures éllipsométriques indiquent une épaisseur moyenne d'environ 100 nm, ce qui montre que la dilution dans l'éthanol a fortement réduit la quantité de matière imprégnée.

Les figures VI-5a et b montrent les images MEB-FEG de textiles TDV imprégnés respectivement avec les sols QT0.02 et QT0.06 précédents. Une surface assez rugueuse peut être appréciée dans les zones non revêtues des fibres (voir les flèches en pointillés). Rappelons que cette rugosité est caractéristique des fibres de coton qui sont la principale composante des textiles étudiés ici. Les contrastes topographiques en mode électrons secondaires (voir les flèches en trait plein dans les images principales) et les zones claires résultant des contrastes chimiques en mode électrons rétrodiffusés (inserts) permettent de mettre en évidence sans ambiguïté la présence d'espèces imprégnées sur les fibres textiles.

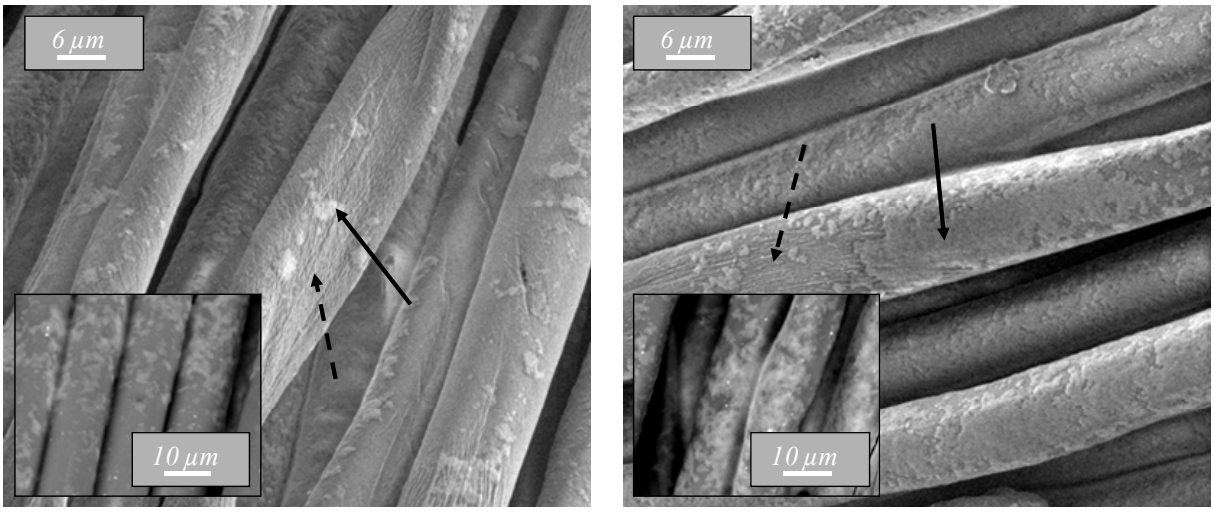


Figure VI-5: *Images MEB-FEG en mode électrons secondaires (images principales) et en mode électrons rétrodiffusés (inserts) de fibres textiles TDV imprégnées d'un sol QT0.08 dilué par un facteur 4 dans l'éthanol (a) et d'un sol QT0.37 dilué par un facteur 6 dans l'éthanol (b). Dans les images principales, les flèches en trait plein et en pointillés indiquent respectivement les zones revêtues et non revêtues des fibres.*

Les aspects morphologiques illustrés dans ces images sont en assez bon accord avec la morphologie des revêtements sur substrats de silicium illustrés dans les figures VI-4c et d. Ainsi, les images MEB-FEG de la figure VI-5a et son insert représentent un revêtement sous forme d'ilots où des zones recouvertes avec une dimension caractéristique de quelques micromètres sont uniformément réparties sur les différentes fibres, tandis que les images MEB-FEG de la figure VI-5b et son insert montrent que les zones revêtues de fibres textiles

sont plus importantes et les revêtements dérivés sont plus continus (mais ne couvrent pas totalement les fibres). Les caractéristiques morphologiques illustrées dans la figure VI-5 ont été observées à plusieurs reprises en différents endroits des échantillons textiles, ce qui montre que les deux formulations de sols QT semblent aboutir à une imprégnation homogène des textiles, quels que soient les mécanismes impliqués dans la fixation des espèces QAC. Finalement, l'imprégnation avec des sols QT0.02 et QT0.06 nous permet de préserver le toucher du textile, à savoir sa douceur et sa souplesse, ainsi que son aspect visuel. Nous pouvons conclure qu'une morphologie sous forme d'îlots, dans le cas QT0.02, et une réduction significative de l'épaisseur de la couche de type cireux, dans le cas QT0.06, expliquent le bon toucher des textiles imprégnés avec ces sols.

VI.V Evaluations anti-bactériennes

VI.V.1 Résultats

L'efficacité anti-bactérienne des textiles imprégnés avec des sols QT0.02 et QT0.06 a été évaluée contre la bactérie Gram-négative *E. coli* et les bactéries Gram-positives *L. innocua* et *L. monocytogenes*. Des essais préliminaires, systématiquement réalisés pour chaque test anti-bactérien, confirment que le textile contrôle, ainsi que les textiles uniquement imprégnés avec du TiO_2, n'exhibent aucun effet anti-bactérien quelle que soit la nature des bactéries. Ceci est de nouveau illustré à tire d'exemple dans la figure VI-6 pour la bactérie *L. innocua*. Pour les deux textiles illustrés dans cette figure, les bactéries suivent des évolutions similaires conduisant à un nombre croissant de colonies d'environ 3 log (UFC/g) après 24 h d'incubation.

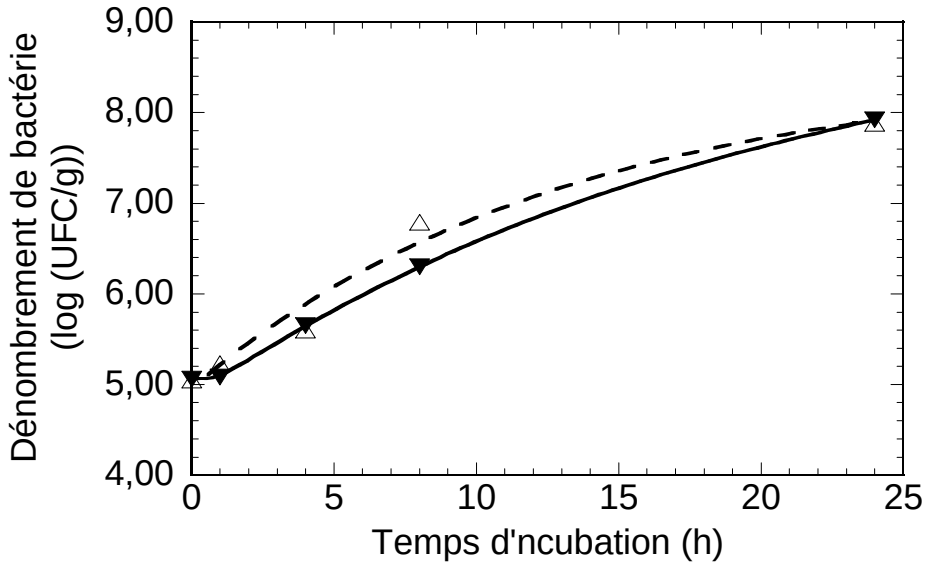


Figure VI-6 : *Evolutions cinétiques de la bactérie L. innocua à la surface d'un textile contrôle (-----) et d'un textile imprégné uniquement avec des NPs TiO_2.*

Les évolutions des trois bactéries modèles étudiées dans ce travail sont illustrées dans les figures VI-7a à c pour un textile contrôle et des textiles imprégnés de sols QT0.02 et QT0.06. Les trois bactéries présentent des évolutions très similaires. D'une part, le nombre de colonies augmente d'environ 3 log (UFC / g) après 24 h d'incubation sur les textiles contrôles. D'autre part, pour les trois bactéries testées, le nombre de colonies diminue d'environ 5 log (UFC/g) après une courte durée incubation de 4 h sur les textiles fonctionnalisés, ce qui induit une valeur nulle en log (UFC/g). Nous avons déjà expliqué que les NPs TiO_2 ne sont pas anti-bactériennes en l'absence d'UV. Nous en concluons donc que l'activité anti-bactérienne des textiles fonctionnalisés illustrés dans ces figures ne peut être induite que par les espèces QAC imprégnées. De plus, le nombre de bactérie ne ré-augmente pas pour des durées d'incubation plus longues.

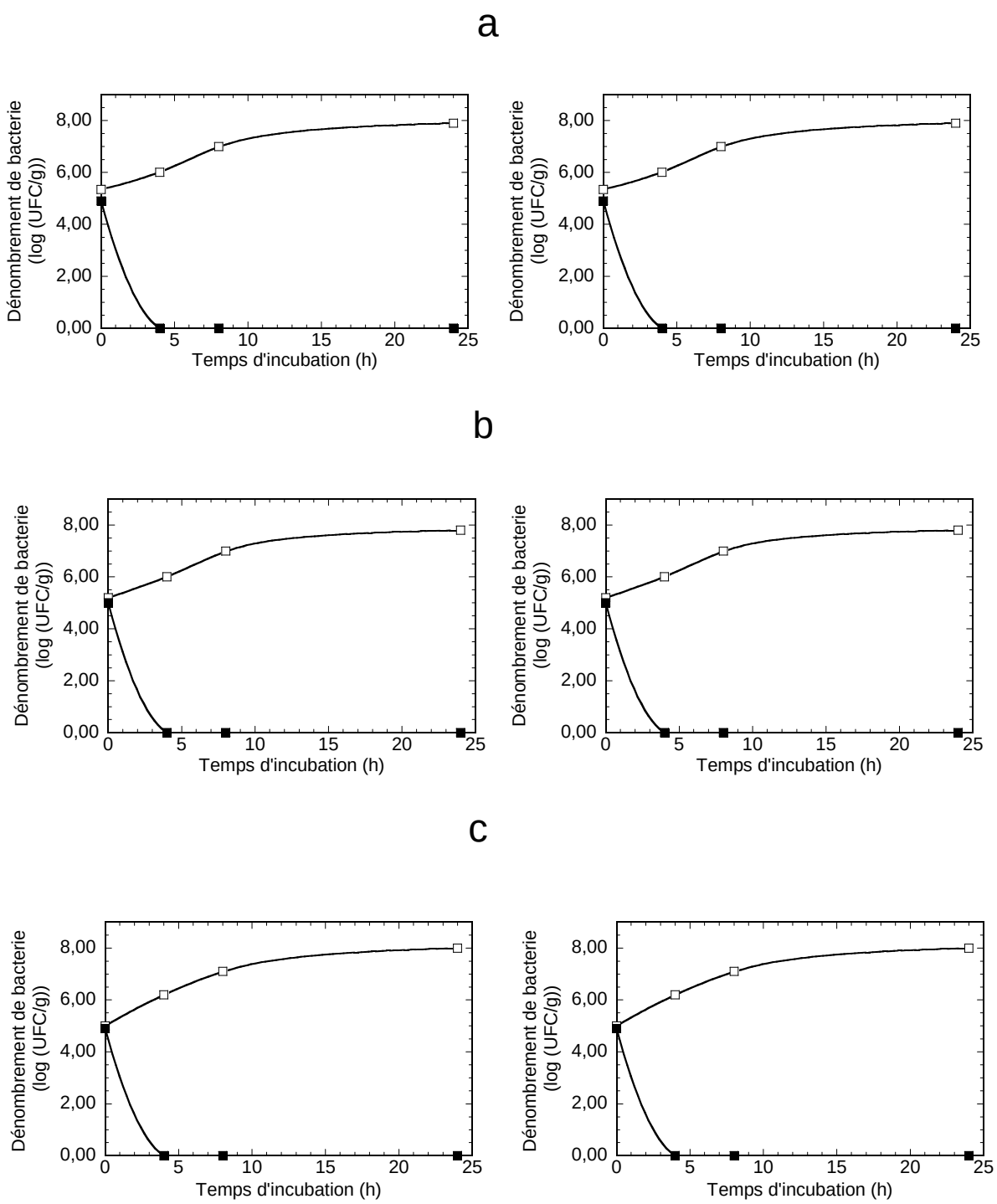


Figure VI-7: *Evolutions cinétiques de souches bactériennes à la surface d'un textile contrôle (□) et d'un textile imprégné avec un sol composite (■) QT0.06 (gauche) et QT0.02 (droite) : E. coli (a), L. innocua (b), et L. monocytogenes (c).*

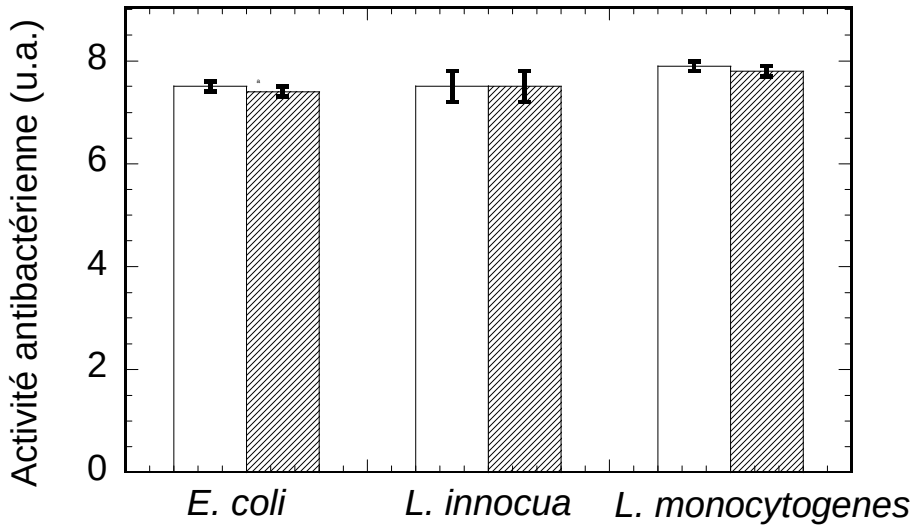


Figure VI-8 : *Activité anti-bactérienne à 24 h, selon la norme ISO 20743/2005, pour les textiles imprégnés avec un sol QT0.02 (colonnes en pointillés) et un sol QT0.06 (colonnes vides) pour les souches E. coli, L. innocua, et L. monocytogenes.*

Dans le chapitre V consacré à l'évaluation anti-bactérienne de textiles imprégnés avec des NPs Ag^0, nous avons mentionné que, tandis qu'une courte durée d'incubation de 4 à 8 h conduit à une destruction quasi-totale des bactéries Gram +, une incubation plus longue induit une nouvelle augmentation de la valeur en log (UFC / g) indiquant que certaines bactéries peuvent survivre après une brève incubation et se développer durant des incubations prolongées. En revanche, les données illustrées dans la figure VI-7 montrent qu'aucune bactérie cultivable n'est détectée après 4 heures d'incubation, ce qui suggère une activité anti-bactérienne plus efficace des espèces QAC. Il est également intéressant de noter que les bactéries incubées sur les textiles imprégnés avec des sols QT0.02 et QT0.06 suivent exactement les mêmes cinétiques. Les activités anti-bactériennes à 24 h, définies selon la norme ISO 20743-2005, sont illustrées dans la figure VI-8 pour les trois bactéries testées. Des activités très élevées, variant entre 7.5 et 7.9, sont déduites de ces analyses, indépendamment de la nature de la bactérie et de la formulation du sol QT. Ces activités dépassent largement la valeur de 2 généralement admise, selon la norme ISO 20743-2005, pour définir un textile actif. En outre, les très faibles barres d'erreur illustrées dans la figure VI-8, qui représentent

des mesures effectuées sur différentes éprouvettes d'un même échantillon, confirment l'imprégnation homogène des textiles avec nos sols QT.

VI.V.2 Discussions

Il est généralement admis que l'action anti-bactérienne des espèces QAC repose sur des interactions électrostatiques résultant du cation ammonium chargé positivement [3-6, 10]. Le mécanisme le plus référencé implique une liaison du cation ammonium avec la paroi de la cellule bactérienne chargée négativement et une perturbation au niveau de la membrane cytoplasmique, ce qui permet la libération du potassium ou d'autres constituants vitaux, et induit la mort rapide de la bactérie. Cette action ne nécessite pas la pénétration de la cellule et n'implique qu'un contact avec la surface de la membrane [5]. Dans un tel mécanisme, le QAC reste intacte pendant l'inactivation de la cellule et conserve entièrement sa capacité anti-bactérienne [6]. Certains mécanismes électrostatiques alternatifs ont également été envisagés, tels qu'un échange d'ions entre les QAC chargés positivement et des cations présents dans la membrane bactérienne [5]. Ces cations sont ainsi déchargés de leur rôle essentiel dans la neutralisation de charge à la surface de la membrane cellulaire et sont libres de diffuser à l'extérieur. Cela provoque une perte de l'intégrité de la membrane et induit à nouveau la mort de la bactérie. Parmi les divers facteurs qui peuvent influencer cette efficacité anti-bactérienne, de nombreux auteurs ont également souligné le rôle important de la chaîne alkyle liée au QAC [3-5, 34]. Ce rôle se base sur la longueur des chaînes alkyle qui détermine leur caractère hydrophobe. Il est généralement reporté que de longues chaînes alkyles avec une hydrophobie renforcée favorisent une pénétration du QAC à travers la membrane bactérienne hydrophobe, ce qui renforce son activité anti-bactérienne. Cependant, certains auteurs mentionnent également que cet effet suit une relation parabolique entre propriétés anti-bactériennes et longueurs de chaînes alkyle, les chaînes de longueur moyenne (i.e. de C6 à C8) étant les plus efficaces [4-5]. Yudovin-Farber et al. ont proposé une explication basée sur l'adhésion mutuelle de chaînes alkyles longues en raison d'interactions hydrophobes, ce qui réduirait l'activité anti-bactérienne du QAC [4].

Dans nos conditions de travail, nous aurions pu nous attendre à ce que les textiles imprégnés du sol QT0.06 présentent une plus forte activité anti-bactérienne que ceux imprégnés du sol QT0.02. En effet, selon les compositions des sols, une plus grande quantité d'espèces actives est supposée être imprégnée à partir du sol QT0.06. Cependant, nos tests

suggèrent que les deux sols conduisent à des activités anti-bactériennes très similaires, et aucune bactérie ne peut se développer après 4 h d'incubation à la surface des textiles fonctionnalisés. Comme indiqué précédemment, étant donné l'excès de QACHA dans le sol QT0.06 où le ratio molaire QACHA/TiO_2 est égal à 3, les espèces QT sont supposées former un revêtement de type cireux. Ainsi, seules les espèces présentes à la surface extérieure d'un tel revêtement peuvent participer à des interactions électrostatiques avec la membrane bactérienne. Ces espèces masquent probablement l'activité des espèces QACHA présentes plus profondément dans le revêtement cireux. Dans ces conditions, et malgré une plus grande quantité d'espèces actives déposées, seule une fraction réduite de ces espèces peut participer à l'activité anti-bactérienne. En revanche, pour un sol QT0.02 où le rapport molaire QACHA/TiO_2 est égal à 0.3, les espèces QACHA sont supposées être essentiellement fixées directement à la surface des NPs TiO_2 par liaison chimique. Dans ces conditions, une fraction plus importante de ces espèces peut interagir avec la membrane de la bactérie et participer à l'activité anti-bactérienne. En outre, les images MEB-FEG de la figure VI-5 montrent que le sol QT0.02 induit une couverture plus faible des fibres en comparaison du sol QT0.06. Aussi, dans le cas du sol QT0.02, les zones de fibres non revêtues d'espèces actives devraient favoriser un développement de certaines bactéries similairement à ce qui est observée sur les textiles contrôles. Or, aucun développement bactérien n'a été observé après 4h d'incubation pour les textiles imprégnés des deux types de sols QT. Cette observation n'a pas été expliquée pour le moment. Elle peut suggérer que les bactéries adhèrent préférentiellement sur les zones de la fibre revêtues par les espèces QAC, ce qui pourrait supposer une attraction électrostatique entre la paroi bactérienne chargée négativement et le cation ammonium quaternaire. En effet, selon la littérature, la charge globale des bactéries à des valeurs de pH biologiques est négative en raison d'un nombre excessif de groupes carboxyliques ou d'autres groupes qui, en se dissociant, rendent la surface cellulaire électriquement négative [35]. De fait, Hamouda et Baker ont montré que la charge des espèces anti-bactériennes peut à son tour être cruciale pour leur activité [36].

Nous avons également observé que nos traitements de fonctionnalisation induisent une activité similairement forte contre les souches Gram-négatives et Gram-positives. Mahltig et al. ont récemment rapporté sur la fonctionnalisation anti-bactérienne de textiles via une approche sol-gel basée sur l'utilisation de QAC. Ces auteurs mentionnent que, par rapport à

une souche Gram-positive, cette approche conduit à une plus faible efficacité contre une souche Gram-négative [15]. Dans cette approche, les espèces organiques QAC ont été encapsulées dans une matrice inorganique formée par voie sol-gel. Il a également été signalé que le faible rendement contre les souches Gram-négatives peut être attribué au fait que, par rapport à des souches Gram-positives, les premières présentent une structure cellulaire plus complexe et une paroi cellulaire plus dense, ce qui leur permet de mieux résister à l'action anti-bactérienne [10, 34]. Cependant, cette hypothèse n'explique pas pourquoi, dans nos travaux présentés dans le chapitre V [37] et ceux publiés par Mahltig et al [15], les textiles imprégnés avec des NPs d'argent métallique présentent une meilleure activité contre une souche Gram-négative. Il faut aussi souligner que la longueur des chaînes alkyle liées au QAC dans notre travail (C18) excède fortement la longueur optimale signalée par d'autres auteurs pour assurer les meilleures activités anti-bactériennes du QAC [4-5]. Toutefois, dans ces travaux, l'efficacité anti-bactérienne des espèces QAC a été évaluée soit en milieu liquide (détermination de la "concentration minimale inhibitrice") ou lorsque les espèces actives sont intégrées dans une matrice organique. Par rapport aux travaux précités, dans le présent travail, les évaluations anti-bactériennes ont été réalisées dans des conditions sèches, et les espèces actives n'ont pas été intégrées dans une matrice organique ou inorganique, mais sont présentes à la surface des fibres sous la forme de NPs composites QT. En l'occurrence, d'autres auteurs ont récemment décrit la fonctionnalisation anti-bactérienne de textiles avec des particules composites formées avec des espèces QAC à base de longues chaines alkyles (C18). Ces auteurs mentionnent que les activités anti-bactériennes sont similairement fortes contre les deux types de souches Gram-négatives et Gram-positives [38]. A partir de toutes ces analyses, il nous semble pouvoir conclure qu'une configuration sous la forme de NPs composites à la surface des fibres textiles, telle que nous la proposons dans ce travail, est particulièrement favorable pour conférer une activité anti-bactérienne efficace sur des matériaux textiles.

VI.VI Potentiel de notre protocole de fonctionnalisation

Comme nous l'avons déjà mentionné au cours des chapitres précédents, outre une optimisation des propriétés qui déterminent leur fonctionnalité, i.e. une fonction anti-bactérienne dans ce travail, des traitements de finissage doivent répondre à des critères supplémentaires afin d'être considérés pour des utilisations pratiques. En particulier, ces traitements doivent présenter une solidité et une tenue mécanique suffisantes pour résister à

des dégradations par friction ou lors d'expositions à des lavages plus au moins intensifs. Rappelons que la solidité et la résistance du traitement de finissage dépendent à leur tour de la nature des liaisons formées à la surface des fibres textiles, i.g. liaison covalente ou attachement physique. Comme pour les études précédentes, dans ce travail de faisabilité, aucun effort particulier n'a été fait pour accrocher fortement les espèces QAC sur les fibres textiles. Toutefois, dans l'état actuel, un test simple de lavage ultrasonore, basé sur un protocole de laboratoire déjà décrit dans les chapitres IV et V, fournit un premier aperçu sur la solidité et la durabilité de notre traitement de finissage. Les textiles exposés aux ultrasons ont été caractérisés par des mesures de pesée et des analyses EDX. Afin d'optimiser la précision de ces caractérisations, les tests ont été effectués à partir du sol QT présentant la plus grande concentration en QACHA étudiée dans ce travail, i.e. un sol QT0.37. À titre de comparaison, un sol QACHA pur de concentration 0.37 M (Q0.37) a également été testé en l'absence de NPs TiO_2.

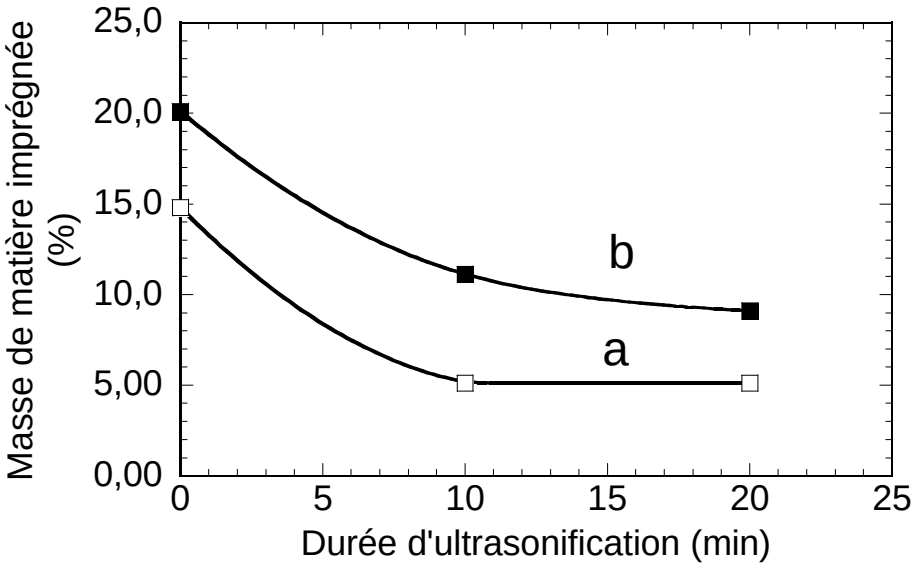


Figure VI-9 : *Evolution de la quantité de matière imprégnée déduite de mesures par pesée pour des textiles TDV initialement imprégnés d'un sol Q0.37 (a) et un sol QT0.37 (b) puis exposés à un lavage ultrasonore de durée variable. La quantité de matière imprégnée a été normalisée par rapport au poids du textile nu.*

Les mesures par pesée réalisées avant lavage ultrasonore montrent que, comparée à une imprégnation avec un sol Q0.37 sans TiO_2 (figure VI-9a), l'imprégnation avec un sol QT0.37 conduit à un taux de reprise plus important (figure VI-9b), i.e. la quantité de matière imprégnée normalisée par rapport au textile nu est d'environ 15% en poids avec le sol Q0.37, tandis qu'elle est environ 30% plus élevée avec le sol QT0.37. La plus forte masse de matière imprégnée ne peut pas être due à la seule présence de NPs TiO_2, puisqu'une estimation basée sur les concentrations massiques de QACHA et de TiO_2 dans les deux sols indique que les NPs TiO_2 ne peuvent contribuer qu'à une augmentation d'environ 5% en poids de la matière imprégnée. Cette observation indique un nouvel effet bénéfique découlant de l'utilisation des NPs TiO_2, lesquelles favorisent une adhésion accrue des espèces QACHA à la surface des fibres textiles. Pour les deux sols étudiés, la figure VI-9 montre une perte importante de la matière imprégnée après les 10 premières minutes d'ultrasonification. Pour une période d'ultrasonification plus longue, la perte de matière devient extrêmement faible. La figure VI-9a indique tout d'abord un assez bon accrochage des espèces QACHA sur les fibres textiles, même en l'absence de NPs TiO_2, puisque environ 30% en poids de la matière imprégnée initialement sur les fibres textiles reste présente après un lavage aux ultrasons de 20 minutes. Il n'est pas exclu que, en raison de leur charge positive, les QAC favorisent une certaine adhésion par le biais d'attractions ioniques à la surface des fibres textiles chargées négativement. Un tel mécanisme d'adhésion a déjà été mentionné pour des espèces cationiques sur des fibres de laine et de coton [13, 39]. Cependant, la figure VI-9b montre également que la présence de NPs TiO_2 favorise une fixation accrue des espèces imprégnées, puisque 45% en poids de la matière attachée initialement aux fibres textiles reste présente après 20 minutes d'ultrasonification.

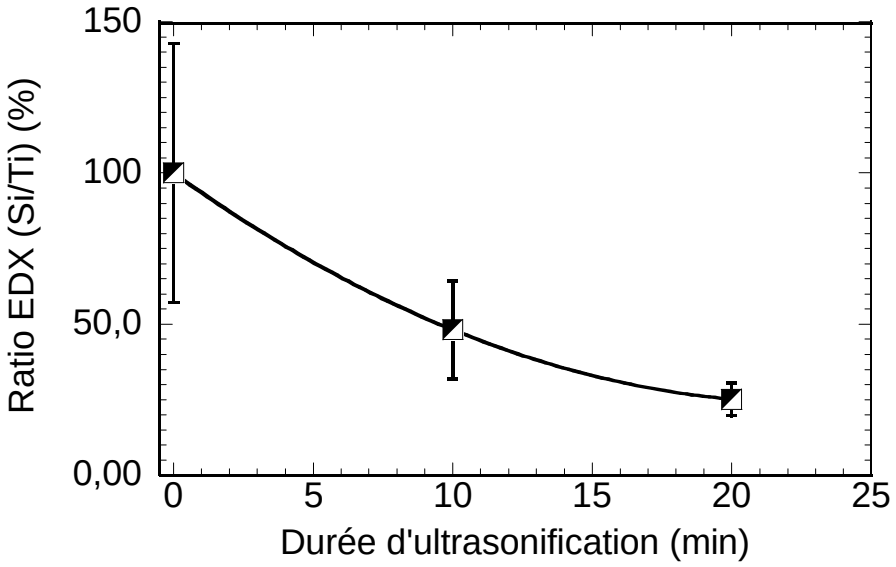


Figure VI-10: *Evolution du ratio $Si_{K\alpha}$ / $Ti_{K\alpha}$ déduit des analyses EDX pour un textile TDV imprégné d'un sol QT0.37 puis exposé à des ultrasonifications de durées variables. Les barres d'erreur proviennent de cinq mesures effectuées à des endroits différents d'un échantillon textile de 2 × 2 cm^2. Les ratios ont été normalisés par rapport à la valeur mesurée avant ultrasonification.*

Cet accrochage renforcé est appuyé par les données EDX illustrées dans la figure VI-10. Une diminution significative du rapport Si / Ti pendant l'ultrasonification indique clairement que les variations de poids illustrées dans la figure VI-9b découlent principalement de la libération des espèces QACHA. Comme mentionné précédemment, une concentration de 0.37 M en espèces QACHA dans les sols illustrés dans les figures VI-9a et b induit probablement la formation prédominante d'un revêtement cireux où une grande partie des espèces QACHA en excès sont faiblement accrochées à la surface des fibres. Ainsi, les figures VI-9a et b illustrent probablement la libération de ces espèces en excès. Cependant, certaines espèces plus fermement attachées peuvent rester présentes à la surface des fibres textiles après une durée d'ultrasonification prolongée, et la figure VI-9 indique que la quantité de matière résiduelle est plus importante en présence de NPs TiO_2, ce qui fournit de nouveaux aperçus du rôle favorable joué par ces NPs en tant que "brique" de fonctionnalisation. Nous supposons que, tandis que les espèces QACHA déposées à partir de sols QT sont efficacement greffées sur les NPs TiO_2, les liaisons pendantes Ti-OH présentes à la surface de ces NPS peuvent

également réagir avec les groupements OH de la composante cellulosique des fibres de coton. Ainsi, selon des principes déjà discutés dans les chapitres précédents, au moins une partie des NPs composites QT pourrait être efficacement accrochée sur les fibres de coton, similairement à ce qui semble se produire via des réactions d'hétéro-condensation avec la couche de silice native présente à la surface des substrats de silicium. Un tel mécanisme de fixation, qui a déjà été proposé par d'autres auteurs pour des particules de silice fixées sur des fibres de coton [38], favoriserait à son tour la solidité et la durabilité de notre traitement anti-bactérien, i.e. une résistance accrue aux lavages par ultrasonification. Au final, la figure VI-10 illustre également une dispersion importante des données EDX avant ultrasonification, et cette dispersion semble très fortement réduite après une durée de lavage ultrasonore prolongée. Si on suppose que les tendances illustrées dans les figures VI-9 et 10 illustrent essentiellement le détachement des espèces QACHA en excès, nous pouvons finalement conclure sur la base de la dispersion des données EDX que ces espèces sont dispersées de façon moins uniforme à la surface des fibres par rapport aux espèces composites QT, ce qui renforce encore l'intérêt des NPs TiO_2 comme "brique" de fonctionnalisation. Comme déjà mentionné dans les chapitres précédents, nos tests de lavage par ultrasonification ne rendent évidemment pas compte de lavages réels en conditions plus ou moins sévères. Des tests en conditions réelles demeurent donc nécessaire pour évaluer la résistance de notre traitement de finissage en conditions d'usage pratique, i.e. évaluer en quoi les textiles fonctionnalisés peuvent conserver leur activité anti-bactérienne dans des conditions de lavage plus ou moins sévères. Dans cette perspective, l'approche sol–gel EETMOS proposée dans le chapitre V pourrait de nouveau jouer un rôle favorable dans la fixation renforcée des espèces QT sur les fibres de coton [40-42].

VI.VII Conclusion

Le finissage anti-bactérien de tissus textiles à base de coton a été réalisé à partir de NPs à base de QAC. La fonctionnalisation des textiles repose sur la simple dilution d'un HOI à base de QAC dans une CS de NPs TiO_2 en solution liquide. Les avantages de ce processus reposent tout d'abord sur le fait que i / la CS présente une excellente stabilité pendant le vieillissement, ce qui permet une préparation simple des sols QT à partir d'une même CS sur une période de temps prolongée, et ii / les sols QT présentent à leur tour une assez bonne stabilité pendant le vieillissement en raison de leur facilité de régénération. En outre, cette

étude montre que la CS favorise un greffage efficace des espèces QACHA par des réactions d'hétéro-condensation à la surface des NPs TiO_2, ce qui induit un dépôt / imprégnation uniforme des NPs composites QT. Différentes morphologies des revêtements découlent de ces NPs QT. La formulation des sols QT a également été optimisée afin de conférer une forte activité anti-bactérienne sur les textiles tout en préservant leur toucher et leur aspect visuel. Les textiles imprégnés de NPs QT présentent une forte activité anti-bactérienne à la fois contre des bactéries Gram-négatives et Gram-positives. Enfin, un test simple de lavage de laboratoire montre que, même si aucun effort particulier n'a été fait pour optimiser l'accrochage des NPs QT sur la matière textile, le traitement de finissage présente déjà une certaine résistance au lavage ultrasonore. Cette étude fournit donc un nouvel aperçu du rôle bénéfique que jouent les NPs de TiO_2 en tant que "brique" de fonctionnalisation, i.e. leur capacité à accroitre l'accrochage solide et homogène des espèces actives sur des tissus textiles. Il demeure toutefois nécessaire de tester nos traitements de finissage en conditions de lavage réel, et éventuellement, d'optimiser ces traitements afin de préserver l'activité anti-bactérienne en conditions d'usage pratique.

Références

1. Carson, R.T., Larson, E., Levy, S.B., Marshall, B.M., et al. J. Antimicrob. Chemother., **62**, p. 1160 (2008).
2. Harney, M.B., Pant, R.R., Fulmer, P.A. and Wynne, J.H. ACS Appl. Mater. Interfaces, **1**, p. 39 (2008).
3. Majumdar, P., Lee, E., Patel, N., Stafslien, S.J., et al. J. Coat. Technol. Res., **5**, p. 405 (2008).
4. Yudovin-Farber, I., Beyth, N., Weiss, E.I. and Domb, A.J. J. Nanopart. Res., **12**, p. 591 (2010).
5. Yudovin-Farber, I., Golenser, J., Beyth, N., Weiss, E.I., et al. Journal of Nanomaterials, (2010).
6. Ashjaran, A., Ghazi Saeidi, R., Yazdanshenas, E. and Rashidi, A. World Academy of Science, Engineering and Technology, **64**, p. 8 (2010).
7. Ramachandran, T., Rajendrakumar, K. and Rajendran, R. The institution of engineers journal -TX (India), **84**, p. 42 (2004).
8. Ricci, G., Patrizi, A., Mandrioli, P., Specchia, F., et al. Dermatology, **213**, p. 224 (2006).
9. Jampala, S.N., Sarmadi, M., Somers, E.B., Wang, A.C.L., et al. Langmuir, **24**, p. 9 (2008).
10. Kimiran Erdem, A. and Sanli Yurudu, N.O. IUFS J. Biol. , **62**, p. 115 (2008).
11. Ladhari, N., Baouab, M.H.V., Ben Dekhil, A., Bakhrouf, A., et al. Journal of the Textile Institute, **98**, p. 209 (2007).
12. Son, Y.A., Kim, B.S., Ravikumar, K. and Lee, S.G. Eur. Polym. J., **42**, p. 3059 (2006).
13. Zhu, P. and Sun, G. J. Appl. Polym. Sci, **93**, p. 1037 (2004).
14. Mahltig, B., Fiedler, D. and Böttcher, H. J. Sol-Gel Sci. Technol., **32**, p. 219 (2004).
15. Mahltig, B., Fiedler, D., Fischer, A. and Simon, P. J. Sol-Gel Sci. Technol., **55**, p. 269 (2010).
16. Wang, X. and Wang, C. J. Sol-Gel Sci. Technol., **50**, p. 15 (2009).
17. Babonneau, F. and Maquet, J. Poly Hedron, **19**, p. 315 (2000).
18. Capozzi, C.A. and Pye, L.D. Proc SPIE, **970**, p. 135 (1988).
19. Bronstein, L.M., Dixit, S., Tomaszewski, J., Stein, B., et al. Chem. Mater., **18**, p. 2418 (2006).
20. Liu, A., Zhou, H. and Honma, I. Electrochem. Commun., **7**, p. 4 (2005).
21. Markowitz, M.A., Deng, G., Burleigh, M.C., Wong, E.M., et al. Langmuir, **17**, p. 7085 (2001).
22. Messaoud, M., Houmard, E., Briche, S., Roussel, F., et al. J. Sol-Gel Sci. Technol., **55**, p. 12 (2010).
23. Houmard, M., Riassetto, D., Roussel, F., Bourgeois, A., et al. Appl. Surf. Sci., **254**, p. 1405 (2007).
24. Viart, N. and Rehspringer, J.L. J. Non-Cryst. Solids, **195**, p. 223 (1996).
25. Zhang, L.Y., Dai, D.R., Li, Z. and Zhang, R.B. Chin. J. Polym. Sci., **17**, p. 71 (1999).
26. Ato, G. and Hosein, E.A. Can. J. Chem., **47**, p. 1177 (1969).

27. Miao, Z., Yang, J., Wang, L., Liu, Y., et al. Mater. Lett., **62**, p. 3450 (2008).
28. Miller, B.E., Danielson, N.D. and Katon, J.E. Appl. Spectrosc., **42**, p. 401 (1988).
29. Westlund, P.O. and Yarwood, J. Vib. Spectrosc., **10**, p. 191 (1996).
30. Primeau, N., Vautey, C. and Langlet, M. Thin Solid Films, **310**, p. 47 (1997).
31. Lenza, R.F.S. and Vasconcelos, W.L. Materials Research, **4**, p. 175 (2001).
32. Yoshino, H., Kamiya, K. and Nasu, H. J. Non-Cryst. Solids, **126**, p. 68 (1990).
33. Parill, T.M. J. Mater. Res., **7**, p. 2230 (1992).
34. Chen, C.Z., Beck-Tan, N.C., Dhurjati, P., Van Dyk, T.K., et al. Biomacromolecules, **1**, p. 473 (2000).
35. S.M. Raffi, F. Hussain, T.M. Bhatti, J.I. Akhter, et al. J. Mater.Sci. Technol., **24**, p. 192 (2008).
36. T. Hamouda and J.J. Baker. J. Appl. Microbiol., **89**, p. 397 (2000).
37. Messaoud, M., Chadeau, E., Brunon, C., Ballet, T., et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **215**, p. 147 (2010).
38. Kim, H.W., Kim, B.R. and Rhee, Y.H. Carbohydr. Polym., **79**, p. 1057 (2010).
39. Alila, S., Boufi, S., Belgacem, M.N. and Beneventi, D. Langmuir, **21**, p. 8106 (2005).
40. Daoud, W.A., Xin, J.H. and Tao, X. J. Am. Ceram. Soc., **87**, p. 1782 (2004).
41. Mahltig, B. and Böttcher, H. J. Sol-Gel Sci. Technol., **27**, p. 43 (2003).
42. Mahltig, B., Haufe, H. and Bottcher, H. J. Mater. Chem., **15**, p. 4385 (2005).

Conclusion Générale

Le travail de thèse exposé dans ce manuscrit portait sur la fonctionnalisation anti-bactérienne (*passive ou active*) de tissus textiles dans le cadre du projet Actiprotex. Le but général de ce projet est de lutter contre la formation des biofilms et la propagation de maladies nosocomiales, selon des critères imposés par les cahiers des charges industriels du projet. Dans ce contexte, nous avons développé différentes méthodes d'élaboration par chimie douce en solution liquide (sol-gel, photochimie) visant à répondre à ces objectifs. L'intérêt de ces méthodes découle en particulier de l'utilisation de NPs TiO_2 comme "outil" ou "brique" de fonctionnalisation, conduisant à des protocoles particulièrement simplifiés, et donc adaptés à des applications industrielles.

Le rôle des NPs de TiO_2 comme "brique" de fonctionnalisation a tout d'abord été illustré par la capacité de ces NPs à greffer un HOI C16 présentant une faible réactivité sol-gel. Le greffage efficace des espèces C16 procède par des réactions d'hétéro-condensation découlant d'une simple dilution du HOI dans une CS de TiO_2. L'intérêt de ce protocole est tout d'abord basé sur le fait que la CS de TiO_2 présente une grande stabilité dans le temps permettant ainsi une simple préparation des sols mixtes C16-TiO_2 en utilisant une même CS sur une longue période. Ce protocole a été étudié dans le but de créer une fonction anti-bactérienne *passive* sur textiles à base de coton hydrophile, ceci en jouant sur une fonctionnalisation hydrophobe induite par le HOI C16, ce qui nous a permis de proposer une approche n'impliquant pas de composés fluorés habituellement utilisés pour ce type de fonctionnalisation. La morphologie des revêtements composites C16-TiO_2 découlant de ces formulations dépend fortement de la concentration des espèces C16 dans les sols mixtes, ce qui influence à son tour la mouillabilité de supports modèles plans de silicium imprégnés par le sol mixte. Des valeurs d'angle de contact de l'eau allant jusqu'à 140° ont ainsi pu être mesurées sur silicium, mais ces valeurs ne sont pas reproductibles. En revanche, un angle de contact de 145° a pu être parfaitement reproduit sur des textiles à base de coton fonctionnalisés dans différentes conditions d'imprégnation. Cette hydrophobie marquée découle d'un effet de synergie entre le caractère hydrophobe naturellement induit par le HOI C16 et la rugosité des fibres textiles, ce qui conduit en particulier à une déperlance marquée des textiles fonctionnalisés. Les évaluations anti-bactériennes montrent que cette hydrophobie des textiles fonctionnalisés induit à son tour une fonction anti-bactérienne *passive* (bactériostatique) sur les textiles. L'optimisation des conditions expérimentales permet en outre d'obtenir ces propriétés tout en préservant l'aspect visuel et le toucher des textiles.

Finalement, des tests simples de laboratoire ont montré que les espèces C16 greffées à l'aide de notre protocole semblent accrocher raisonnablement sur les fibres de coton, de nouveau en impliquant les NPs TiO_2 comme "brique" de fonctionnalisation.

Le rôle d'"outil" de fonctionnalisation joué par les NPs TiO_2 a ensuite été mis en évidence lors d'études portant sur la mise au point d'un double protocole d'élaboration par voie chimique en solution liquide (sol-gel et photochimie). Ce protocole conduit à la formation de NPs d'argent métallique (Ag^0) par réduction photocatalytique en présence de NPs TiO_2. Ce protocole a été mis au point en vue d'une fonctionnalisation anti-bactérienne *active* sur supports textiles découlant de l'activité anti-bactérienne des NPs Ag^0. Les différentes caractérisations mises en œuvre et l'étude de différents paramètres expérimentaux ont permis de définir des suspensions mixtes Ag^0-TiO_2 optimisées selon des critères incluant la granulométrie et le degré de métallisation des NPs Ag°, ou encore la stabilité des suspensions Ag°-TiO_2. Cette dernière découle en particulier de la présence de NPs TiO_2 en solution, ce qui souligne toujours plus le rôle d'"outil" de fonctionnalisation joué par ces NPs. Des textiles ont ensuite été imprégnés par pad-coating à partir d'une formulation Ag^0-TiO_2 optimisée en contrôlant le taux d'imprégnation par simple dilution des suspensions mixtes dans l'éthanol. Des études par spectrométrie micro-Raman ont montré que les suspensions Ag°-TiO_2 se déposent principalement à la surface des composantes fibreuses naturelles (coton) et très faiblement sur les composantes fibreuses synthétiques. Des tests anti-bactériens réalisés sur les textiles ainsi fonctionnalisés ont montré que, si le TiO_2 joue un rôle essentiel d'"outil" de fonctionnalisation (formation et dispersion des NPs Ag° en solution liquide), il n'induit aucune activité anti-bactérienne sur les textiles. Ainsi, seule la présence des NPs Ag^0 sur les textiles fonctionnalisés a conduit à un comportement anti-bactérien, aussi bien vis-à-vis d'une souche Gram- (E. coli) qu'une souche Gram+ (L. innocua, L. monocytogenes et S. aureus). Quelle que soit la nature des bactéries testées les textiles peuvent être qualifiés d'*actifs*, selon la norme ISO 20743 : 2005, puisque l'activité à 24 heures exprimée en log (UFC/g) est très nettement supérieure à 2. Finalement, ces études ont montré qu'une dilution suffisante de la suspension Ag^0-TiO_2 dans l'éthanol permet d'homogénéiser la distribution des NPs actives à la surface des fibres et résulte en des textiles plus efficaces, en particulier vis-à-vis des souches Gram +. La dilution dans l'éthanol annule aussi les effets de coloration, souvent indésirables pour les applications visées, et découlant d'effets de plasmon induits par les NPs Ag^0 imprégnées en trop forte quantité. L'accrochage « naturel » des NPs Ag^0 sur les textiles, à tout d'abord été évalué par des tests simples de laboratoire. Ces tests montrent

qu'une fraction non négligeable des NPs Ag^0 semble solidement fixée à la surface des fibres textiles, ceci sans n'avoir fait aucun effort particulier pour optimiser l'accrochage des particules actives. Cet accrochage est probablement lié à la présence de NPs TiO_2 comme "brique" de fonctionnalisation. Ces observations ont été confirmées par des tests de lavage ménager qui montrent que les textiles fonctionnalisés dans des conditions optimales conservent leur activité anti-bactérienne après au moins dix cycles de lavage à 40°C en milieu lessiviel. Toutefois, les cahiers des charges de nos partenaires supposant également des conditions de lavage industriel bien plus sévères que des conditions de lavage ménager, nous avons aussi testé une double approche sol-gel hybride visant à proposer un liant efficace des NPs Ag° sur les fibres textiles. Deux HOI, MPTMS et EETMOS, ont été étudiés pour construire un « légo » textile – (TiO_2) – Ag^0 stable en conditions d'usage sévères. Ce « légo » met encore en évidence le rôle de "brique" de fonctionnalisation des NPs TiO_2 en greffant par double hétérocondensation les précurseurs MPTMS et EETMOS. Les tests de lavage sont encourageants en termes de stabilité renforcée des NPs Ag^0 mais des études complémentaires demeurent nécessaires car, en l'état actuel, le liant sol-gel ainsi formulé a conduit à un écrantage des NPs Ag^0 se traduisant par une annulation de leur activité anti-bactérienne.

Une nouvelle illustration du rôle de "brique" de fonctionnalisation joué par les NPs TiO_2 a finalement été fournie par la mise au point d'un traitement anti-bactérien *actif* sur des tissus textiles en utilisant des espèces QAC. La fonctionnalisation des textiles repose de nouveau sur la simple dilution d'un HOI à base de QAC (QACHA) dans une CS de NPs TiO_2 en solution liquide, ce qui résulte en un sol composite QT. Outre la grande stabilité de la CS dans le temps, l'intérêt de ce protocole repose sur le fait que les sols QT présentent à leur tour une bonne stabilité dans le temps en raison de leur facilité de régénération. Comme dans le cas d'autres espèces HOI (C16 ou MPTMS) étudiées précédemment, cette étude a mis en évidence un greffage efficace des espèces QACHA par des réactions d'hétéro-condensation à la surface de NPs TiO_2. Il en résulte un dépôt / imprégnation uniforme des NPs composites QT sur différents supports. L'optimisation des conditions expérimentales conduit de nouveau à une imprégnation des textiles préservant leur toucher et aspect visuel, ceci quelles que soient les morphologies des revêtements résultant des formulations de sols QT. Les tests anti-bactériens montrent de nouveau, selon la norme ISO 20743 : 2005, que les textiles imprégnés de NPs QT présentent une forte activité anti-bactérienne contre les bactéries modèles Gram-négatives et Gram-positives étudiées dans ce travail. En fait, il semble même que les traitements QT soient plus efficaces contre des bactéries Gram-positives par rapport à des

traitements à base de NPs Ag^0. Enfin, un test simple de lavage ultrasonore de laboratoire montre que, même si aucun effort particulier n'a été fait pour optimiser l'accrochage des NPs QT sur la matière textile, le traitement de finissage présente un accrochage raisonnable, similairement à ce qui était observé pour des espèces C16-TiO_2, ce qui illustre de nouveau un aspect "brique" de fonctionnalisation des NPs TiO_2.

En résumé, les études réalisées dans cette thèse confirment l'intérêt des protocoles d'élaboration par méthodes de chimie douce en solution liquide pour la fonctionnalisation anti-bactérienne (*active ou passive*) de textiles selon des cahiers des charges industriels. Toutefois, de nombreux points requièrent des études complémentaires. Nous pouvons ainsi proposer différentes perspectives à ce travail visant à améliorer les performances des textiles fonctionnalisés selon les méthodes proposées lors de cette thèse.

Au final, nous proposons certaines perspectives à ce travail de thèse :

- Une pratique systématique de tests de lavage ou de friction plus sévères en condition réelles et/ou selon des tests normalisés sur les textiles fonctionnalisés afin d'évaluer si nos traitements de finissage répondent à des conditions d'usage pratique.
- Selon les résultats de ces tests, l'étude d'une formulation sol-gel d'un « liant HOI » selon la double approche sol-gel définie précédemment, et conduisant à définir de nouveaux sols EETMOS visant à réduire la réactivité sol-gel du sol tout en préservant l'ouverture des cycles époxy nécessaire à une fixation solide des espèces actives sur les textiles.
- La mise au point de nouvelles procédures expérimentales associant, i.e. mettant en synergie, les différents agents anti-bactériens étudiés dans cette thèse, pourraient aussi permettre d'accroitre le spectre d'activité anti-bactérienne de nos traitements.
- L'étude et la vérification de la cytotoxicité de nos traitements afin que ceux-ci ne nuisent pas à la santé pour laquelle ils sont sensés contribuer.
- En fonction des performances découlant de nos résultats, la mise au point d'un plan de transfert industriel permettant d'envisager une application pratique des résultats obtenus à l'échelle du laboratoire.

Publications

et

Communications

Liste de publications

1- D. Riassetto, C. Holtzinger, M. Messaoud, S. Briche, G. Berthomé, F. Roussel, L. Rapenne, M. Langlet

Mechanisms involved in the platinization of sol-gel derived TiO_2 thin films.

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 202 (2009) 214-202

2- M. Messaoud, M. Houmard, S. Briche, F. Roussel, M. Langlet

Hydrophobic functionalization of cotton-based textile fabrics through a non-fluorinated sol-gel route.

Journal of Sol-Gel Science Technolgy (2010) 55:243–254

3- M. Messaoud, E. Chadeau, C. Brunon, T. Ballet, L. Rappenne, F. Roussel, M.D. Leonard, N. Oulahal, M. Langlet

Photocatalytic generation of silver nanoparticles and application to the antibacterial functionalization of textile fabrics.

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 215 (2010) 147–156

4- S. Briche, Z. Tebby, D. Riassetto, M. Messaoud, E. Gamet, E. Pernot, H. Roussel, O. Dellea, Y. Jourlin, M. Langlet

New insights in photo-patterned sol-gel derived TiO_2 films.

Journal of Material Science DOI 10.1007/s10853-010-4949-7 (2010)

5- M. Messaoud, E. Chadeau, P. Chaudouët, N. Oulahal, M. Langlet

Antibacterial finishing of cotton-based textiles from quaternary ammonium-based composite nanoparticules.

Journal of Nanoparticle Research (submitted)

Communications

Communications Orales:

1- 7ème Journée Sol-Gel, Région Rhône Alpes, France **(2008)** : *Elaboration de nano-particules d'argent métallique par réduction photocatalytique à la surface de TiO_2 formé par voie sol-gel. Application à la fonctionnalisation de textiles à usage sanitaire et médical.*

2- 8ème Journée Sol-Gel, Région Rhône Alpes, France**(2009)** : *Fonctionnalisation de supports textiles à usage médical ou sanitaire par méthodes chimiques en solution liquide.*

3- The Fiber Society Spring 2010 International Conference, Bursa, Turquie **(2010):** *Antibacterial Functionalizations of Textile Fabrics Through Low-cost Wet Chemistry Methods.*

Posters:

1- *XVth* International Sol-Gel Conference, Brésil, Août **(2009):** *Antibacterial functionalization of textile supports by silver nanoparticles formed through a combination of Sol-Gel and photochemistry routes.*

2- The Fiber Society Spring 2010 International Conference, Bursa, Turquie **(2010):** *Antibacterial Functionalization of Textile Supports by Silver Nanoparticles Formed Through a Combination of Sol-Gel and Photochemistry Routes.* **(Price of the 2 nd Best Poster)**

Title/ Titre

***Passive* or *Active* Anti-bacterial functionalization of Textiles Fabrics by sol-gel or Photochemistry Routes / The combination of TiO_2 and Soft Chemistry**

Fonctionnalisation Anti-bactérienne *Passive* ou *Active* de supports Textiles par Voie Sol-Gel ou Photochimique / L'association du TiO_2 et de la Chimie Douce

Abstract

In this thesis, several approaches have been tested for the *passive (*"bacteriostatic") and *active* (as defined by an ISO standard, "bactericidal") anti-bacterial fonctionalization of textile fabrics by using hydrophobic species and nanoparticles of metallic silver or quaternary ammonium species, respectively. Liquid solutions were prepared by sol-gel and photochemistry methods, in association or not. Physicochemical, morphological and structural characterizations have first been realized to optimize the solution formulations and the characteristics of active species in solutions towards various industrial specifications. This optimization study has in particular led to stable solutions allowing their use in reproducible conditions over time. The optimized solutions were then imparted to textile samples, using a simplified "pad-coating device implemented during the thesis, in order to test the anti-bacterial function of treated textiles. Depending on the nature of the species present on textiles, the optimized solutions led to a *passive* or *active* anti-bacterial function while keeping the visual aspect and hand feeling of textiles. Laboratory washing tests or laundering washings in real conditions also showed a significant attachment of impregnated species on textiles. Different options have finally been proposed to enhance this attachment in order to fulfill industrial washing criteria. In conclusion, this thesis work highlights the potential of soft chemistry approaches to functionalize textiles supports and enable us to propose original and simplified methodologies in adequacy with industrial requirements.

Résumé

Au cours de cette thèse, plusieurs approches de fonctionnalisation anti-bactérienne *passive*, de type "bactériostatique" utilisant des espèces hydrophobes, et *active* (selon un standard ISO), de type "bactéricide" utilisant des nanoparticules d'argent métallique ou des espèces à base d'ammonium quaternaire, ont été testées sur des tissus textiles. Des solutions liquides ont été élaborées par voie sol-gel et photochimique, en association ou non. Elles ont tout d'abord été caractérisées d'un point de vue physico-chimique, morphologique et structural, afin d'optimiser leur formulation et les caractéristiques des espèces en solution vis-à-vis de différents cahiers des charges industriels. Ce travail d'optimisation a en particulier conduit à des solutions stables permettant leur utilisation reproductible au cours du temps. Les solutions ont ensuite été imprégnées sur des échantillons textiles, par un dispositif simplifié de "pad-coating" mis au point au cours de la thèse, afin de tester la fonction anti-bactérienne des textiles traités. Selon la nature des espèces imprégnées, l'optimisation des solutions conduit à une fonctionnalité anti-bactérienne *passive* ou *active* respectant l'aspect visuel du textile et ne dénaturant pas son toucher. Des tests de lavage de laboratoire ou de lavage ménager en conditions réelles ont également montré un accrochage notable des espèces imprégnées sur les textiles. Des options ont finalement été proposées pour accroître cet accrochage afin de répondre à des conditions de lavage industriel. En conclusion, ce travail met en évidence le potentiel des approches d'élaboration par chimie douce en vue de fonctionnaliser des textiles, en permettant en particulier de proposer des méthodologies originales et simplifiées en adéquation avec des impératifs industriels.

Keywords / Mots-clés

Anti-bacterial functionalisation, Textile, Sol-gel, Photochemistry, Titanium oxide, Metallic Silver, Nanoparticles, Hybride organic/inorganic.

Fonctionnalisation anti-bactérienne, Textile, Sol-gel, Photochimie, Oxyde de Titane, Argent Métallique, Nanoparticules, Hybrides organiques /inorganiques.