

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX
LIGNOCELLULOSIQUES

PAR
BENOIT BIDEAU

DÉVELOPPEMENT D'UN COMPOSITE
POLYPYRROLE-NANOCÉLULOSE

Mai 2017

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX
LIGNOCELLULOSIQUES (PH.D.)

Programme offert par l'Université du Québec à Trois-Rivières

DÉVELOPPEMENT D'UN COMPOSITE POLYPYRROLE-
NANOCELLULOSE

PAR

Benoît BIDEAU

Eric LORANGER

Directeur de recherche

Université du Québec à Trois-Rivières

François BROUILLETTE

Président du jury

Université du Québec à Trois-Rivières

Claude DANEULT

Co-directeur de recherche

Université du Québec à Trois-Rivières

Marc BEAUREGARD

Évaluateur interne

Université du Québec à Trois-Rivières

Tatjana STEVANOVIC

Évaluateur externe

Université Laval

Thèse soutenue en Mai 2017

Avant-propos

Depuis que je suis jeune, j'ai toujours été attiré et fasciné par la nature, sa beauté et sa complexité. Les moments passés au bord de l'eau à pêcher avec mon père ou mon frère n'ont fait qu'accroître mon envie d'être au contact de la nature et de la préserver. Les sciences me sont donc apparues comme un choix logique pour m'en rapprocher. C'est pourquoi j'ai débuté des études universitaires dans le domaine de la biologie (science et vie de la santé). Mais après deux années, je me suis orienté vers la biochimie qui apparaissait comme le compromis idéal pour moi, à ce moment-là. En effet, j'avais opté pour une carrière dans l'analyse des eaux afin de m'assurer de la bonne qualité de l'environnement que fréquentent les poissons que je pêche. Cependant, certains faits de vie influent sur nos choix et m'ont conduit à me tourner vers un master chimie de l'environnement. Un choix non sans conséquence, car c'est grâce à lui que je suis ici, aujourd'hui. C'est ce choix qui m'a aussi permis de voyager et découvrir le Canada au travers d'un stage sous la houlette du Professeur Daneault. Après avoir été charmé par ce merveilleux pays, ses habitants et sa culture, j'ai décidé de quitter mon poste de contrôleur qualité, pour y revenir réaliser un doctorat, pour lequel je n'étais pas destiné. Celui-ci s'inscrivait dans la continuité de mon stage réalisé deux années auparavant et j'y voyais l'opportunité de faire quelque chose d'autre, d'être utile à cette planète en participant au développement de produits à base de ressources naturelles et biodégradables. Et même si au départ je ne me destinais pas à faire des études, à force de volonté, on peut franchir n'importe quels caps et réaliser des choses qu'on pensait impossibles. Je finirais cet avant-propos par deux citations qui me tiennent à cœur :

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi ! »

Albert Einstein

« Devenez le changement que vous voulez voir dans le monde ».

Gandhi

Remerciements

Je n'aurais jamais pu réaliser ce projet sans le soutien de nombreuses personnes qui me sont chères, car un doctorat demande bien plus que des sacrifices. Parfois, une certaine usure morale se fait ressentir quand les essais ne fonctionnent pas ou que le projet stagne, mais grâce aux personnes qui nous entourent, on ne baisse pas les bras et on continue d'y croire jusqu'au bout. C'est pourquoi j'aimerais remercier tous ceux qui m'ont accompagné durant ces trois années et qui m'ont permis de toujours rester confiant. Je commencerais par mon directeur, le Docteur Eric Loranger qui a su me faire confiance en me choisissant comme doctorant, mais aussi quand j'ai opté pour expérimenter une nouvelle voie au travers d'un stage à Grenoble. Il a toujours été présent et s'est impliqué pleinement dans mon sujet et je lui en suis extrêmement reconnaissant. J'aimerais également remercier mon codirecteur, le Docteur Claude Daneault, pour les nombreux conseils, l'expertise et les connaissances qu'il m'a prodigués, ainsi que pour la confiance qu'il m'a accordée. Tous deux ont pleinement participé à cette réussite en étant pour moi des mentors, des coachs ou tout simplement des accompagnateurs, à chaque les étapes du développement de ce projet. Ils m'ont toujours poussé vers le haut et je leur dois une grande part de mon développement professionnel.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble du personnel (professeurs, professionnels, étudiants, stagiaires...) du Centre de Recherches sur les Matériaux Lignocellulosiques de l'Université du Québec à Trois-Rivières, que j'ai pu croiser au cours de ces trois années. Notamment trois personnes, Isabelle Boulan pour son accueil, sa disponibilité, ses conseils et son aide, Khalil Jradi qui a été à l'origine de ma venue au doctorat et enfin David Myja, un ami et collègue indéfectible.

Je remercie également le Professeur Julien Bras du Laboratoire Génie des Procédés Papetiers (LGP2) de Grenoble, pour m'avoir accueilli au cours d'un stage doctoral, qui a donné lieu à une belle collaboration entre les deux centres avec notamment la supervision d'une stagiaire et la publication de deux articles scientifiques. J'aimerais remercier tout particulièrement Erwan Gicquel, Vincent Faure, Charlène Reverdi et Vivien Deloule pour leur accueil dans une ville que je ne connaissais pas et pour m'avoir permis de m'y sentir

comme chez moi. Je remercie dans le même temps l'ensemble du personnel du LGP2 pour leur présence et leurs conseils.

J'aimerais aussi souligner l'appui financier reçu par le CRSNG, ainsi que le financement du CRMR (Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables), soutenu par le Fonds de Recherche en Nature et Technologies (FRQNT), qui m'a permis de réaliser le stage à Grenoble.

Je finirais par les personnes les plus importantes à mes yeux qui sont ma famille et ma conjointe. Je ne sais pas comment je peux leur manifester ma gratitude d'avoir été présent, mais j'aimerais qu'ils sachent que c'est un bonheur et un honneur d'être à leur côté. C'est grâce à ma famille, en particulier à mes parents, à mon frère, que j'en suis là aujourd'hui. Depuis que je suis tout petit, ils m'ont toujours accompagné et poussé dans mes démarches, même celle de partir loin d'eux quand j'ai décidé de faire un doctorat au Canada. C'est grâce à eux que je suis devenu celui que je suis aujourd'hui et je tiens à les en remercier du fond du cœur, d'avoir toujours été là pour moi. Je n'oublierais évidemment pas la meilleure belle-sœur qu'on puisse avoir, ainsi que mes deux neveux chéris, qui m'ont énormément manqué durant ces trois années. Enfin, je tiens à exprimer toute ma gratitude et mon affection à ma petite amie, qui a su rendre ces moments plus agréables par sa simple présence.

Mai 2017

Résumé

Au cours du dernier siècle, l'humanité ne s'est pas réellement souciee de la pollution, laissant libre cours à la technologie et ses évolutions. Dans cette quête effrénée vers la modernisation et l'amélioration de son confort, l'Homme en a oublié la nature et sa préservation, pour développer des produits plastiques devenus essentiels à son quotidien. Or aujourd'hui, on se rend compte des dégâts que le 20^e siècle a causés à notre planète et ses écosystèmes, que ce soit par les émissions de gaz à effet de serre, par la pollution avec la création d'un septième continent en plastique ou encore par l'exploitation intensive de ressources ayant conduit à la disparition d'habitats naturels. Cependant, les prises de conscience, tardives sont-elles, poussent les gouvernements à prendre davantage en considération la préservation de la planète. Ainsi, la médiatisation des conférences internationales entre les gouvernements de nombreux états sur les problèmes écologiques, a permis d'attirer l'attention sur les produits de consommation et leurs caractères recyclables. Cette prise de conscience pousse les industriels, à développer des produits plus écologiques pour profiter du phénomène « marketing écologique ».

En ce sens, l'utilisation de polymères dans l'électronique apparaît comme un moyen simple de remplacer les matériaux inorganiques pollueurs et difficilement recyclables. Leur utilisation dans l'électronique engendre une concentration de ces éléments, qui, une fois relâchés, dans la nature, vont se retrouver en quantité généralement létale pour la biodiversité. C'est pourquoi de très nombreux travaux portent sur le développement d'applications à base de polymères organiques conducteurs, en substitution aux matériaux inorganiques, malgré le fait que leurs capacités électriques soient inférieures. Cependant, les espérances autour de ces polymères sont nombreuses et ne cessent d'alimenter la curiosité des scientifiques. Parmi eux, le polypyrrole est le polymère le plus étudié de sa catégorie. Il apparaît comme un des semi-conducteurs les plus prometteurs au vu de ses propriétés et des applications qui peuvent en résulter. Néanmoins, les scientifiques doivent faire face à un problème de taille, qui est sa tenue mécanique, puisqu'une fois synthétisé par voie chimique, il se retrouve sous forme de poudre sans réelle cohésion. Pour pallier à ce problème et ainsi pouvoir exploiter ses capacités, nous avons décidé de l'incorporer

dans un composite à base de nanofibres de cellulose (TOCN), obtenues par oxydation avec le catalyseur 4-acétamido-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (a-TEMPO). Ce matériau présente de nombreux avantages, notamment un caractère renouvelable et biodégradable ainsi que d'excellentes propriétés mécaniques et barrières aux gaz, ce qui en fait un renfort de choix. Plusieurs procédés pour la fabrication du composite seront évoqués au travers de cette thèse selon deux axes définis. Un premier axe dédié à l'aspect conducteur électrique suivi d'un second axe orienté emballage alimentaire, seront explorés.

La combinaison de ces matériaux a démontré de réelles promesses en matière de conductivité électrique puisque nous avons observé une augmentation de 1000 % par rapport à ce qui est recensé dans la littérature. Une augmentation significative basée majoritairement sur l'étude des différents points clés dans l'étape de polymérisation. Une technique visant à greffer les chaînes de polypyrrole a également été avancée avec succès. En parallèle, les travaux menés sur l'axe emballage se sont révélés très encourageant pour la suite, puisque les matériaux se complètent parfaitement pour offrir un produit répondant aux attentes du domaine. Ce film composite peut s'inscrire comme emballage actif grâce à ses propriétés antibactériennes et antioxydants. De plus, les excellentes propriétés barrières aux gaz et à l'eau en font un produit de choix pour se substituer aux emballages plastiques. Son caractère biodégradable apparaît également comme un atout de taille dans le développement des produits écologiques. Ce projet de thèse démontre ainsi son originalité par l'exploration d'une application nouvelle pour ce composite, au travers des emballages alimentaires. Les résultats concluants qui y sont présentés ne font que confirmer le fort potentiel de celui-ci.

Mai 2017

Mot-clés :

Composite, polypyrrole, nanofibres de cellulose, a-TEMPO, oxydation, greffage, organique conducteur, emballage actif, biodégradable, antibactérien.

Table des matières

Avant-propos.....	iii
Remerciements.....	iv
Résumé.....	vi
Liste des Figures	xv
Liste des Tableaux.....	xx
Liste des Équations	xxii
Liste des Abréviations.....	xxiii
Chapitre 1 - Introduction	1
Chapitre 2 - Revue de la littérature	5
2.1 Les matériaux de base.....	5
2.1.1 Les polymères conducteurs.....	5
2.1.1.1 Historique des polymères.....	5
2.1.1.2 Principe général des semi-conducteurs	6
2.1.1.3 Divers semi-conducteurs.....	11
2.1.2 Le polypyrrole	13
2.1.2.1 Historique.....	13
2.1.2.2 Synthèse du polypyrrole.....	15
2.1.2.3 Propriétés.....	19
2.1.2.4 Cytotoxicité du polypyrrole	21
2.1.2.5 Applications	21
2.1.3 La cellulose matériau de l'avenir.....	26
2.1.3.1 Description générale.....	26
2.1.3.2 Les déclinaisons de la cellulose	28
2.1.3.3 Procédés d'obtention des nanocelluloses	33
2.1.3.4 Propriétés des nanocelluloses.....	41

2.1.3.5	Quelques applications	44
2.1.3.6	Les nanocelluloses dans l'environnement.....	45
2.2	Les matériaux composites.....	46
2.2.1	Généralités sur les composites.....	46
2.2.2	Composite PPy-cellulose.....	48
2.2.2.1	Procédés de fabrication	51
2.2.2.2	Caractéristiques.....	54
2.2.2.3	Cytotoxicité du composite nanocellulose- polypyrrole	56
2.2.2.4	Applications	57
2.2.3	Quelques autres composites.....	58
2.2.3.1	La cellulose dans les autres composites	58
2.2.3.2	Le polypyrrole dans les autres composites.....	60
2.2.3.3	Composites à base de cyanoéthylpyrrole	62
2.2.4	Les emballages alimentaires, une course aux composites	65
2.2.4.1	Emballages dits « écologiques »	66
2.2.4.2	Emballages intelligents	67
2.2.4.3	Emballages actifs	68
2.3	Bilan de la littérature.....	69
Chapitre 3 - Objectifs et projet de recherche		72
3.1	Axe conducteur	72
3.1.1	Ratio TOCN/Py	73
3.1.2	Choix de l'oxydant	73
3.1.3	Ratio Py/Oxydant.....	74
3.1.4	Temps de réaction.....	74
3.1.5	Température	74
3.1.6	Choix du solvant de rinçage	75
3.1.7	Lien covalent avec le N-cyanoéthylpyrrole.....	75
3.2	Axe emballage	75
Chapitre 4 - Matériels & méthodes		77
4.1	Matériels	77
4.1.1	Les matériaux cellulosiques.....	77

4.1.1.1	Oxydation de la cellulose au a-TEMPO.....	77
4.1.1.2	Production des TOCN par défibrillation	78
4.1.2	Le Polypyrrole	80
4.2	Méthodes.....	80
4.2.1	Les procédés – Axe conducteur.....	80
4.2.1.1	Conditions opératoires	80
4.2.1.2	Optimisation des conditions.....	81
4.2.2	Caractérisations.....	81
4.2.2.1	Microscopie.....	81
4.2.2.2	Caractérisation physique	82
4.2.2.3	Caractérisation physico-chimique.....	85
4.2.2.4	Caractérisation électrique.....	86
Chapitre 5 - ARTICLE SCIENTIFIQUE I, Axe conducteur		89
5.1	Avant-propos	89
5.2	Résumé.....	90
5.3	Abstract.....	91
5.4	Introduction.....	91
5.5	Experimental section.....	93
5.5.1	Materials	93
5.5.2	Methods	94
5.5.2.1	Preparation of composites	94
5.5.2.2	Characterization	95
5.6	Results.....	96
5.6.1	FT-IR Analysis	96
5.6.2	SEM Analysis	97
5.6.3	Roughness.....	101
5.6.4	TGA Analysis	102
5.6.5	Mechanical Testing.....	103
5.6.6	Electrical Measurement	106
5.7	Conclusions.....	108
5.8	Acknowledgements.....	109
5.9	References.....	109

Chapitre 6 - Résultats supplémentaires, Axe conducteur.....	113
6.1 Impact des fibrilles.....	113
6.1.1 Morphologie	113
6.1.1.1 Aspect général	113
6.1.1.2 Analyses MEB	114
6.1.2 Essais de traction mécanique	117
6.1.3 Mouillage et angle de contact.....	118
6.1.4 Surface spécifique.....	120
6.1.5 Mesures électriques	121
6.2 Optimisation des paramètres de la réaction	122
6.2.1 Ratio Py – TOCN	122
6.2.1.1 Essais de traction mécanique	123
6.2.1.2 Mesure de conductivité électrique	124
6.2.2 Ratio Py – Oxydant.....	125
6.2.2.1 Essais de traction mécanique	126
6.2.2.2 Surface spécifique	127
6.2.2.3 Mesure de conductivité électrique	128
6.2.3 Solvants de rinçage.....	129
6.2.4 Temps de trempage.....	130
6.2.5 Temps et température de polymérisation.....	131
6.2.6 Calandrage des échantillons de composites.....	133
6.2.6.1 Essais de traction mécanique	133
6.2.6.2 Mesure de conductivité électrique	134
6.2.7 Conclusions	135
Chapitre 7 - ARTICLE SCIENTIFIQUE II, Axe conducteur.....	136
7.1 Avant-propos	136
7.2 Résumé.....	137
7.3 Abstract.....	138
7.4 Introduction.....	139
7.5 Experimental section.....	140
7.5.1 Materials	140
7.5.2 Methods	140

7.5.2.1	Synthesis of PyCNFo	140
7.5.2.2	chemical polymerization of p (PyCNFo)	141
7.5.2.3	Characterization	141
7.6	Results and Discussion	143
7.7	Conclusions.....	151
7.8	Acknowledgements.....	151
7.9	Notes and references	151
Chapitre 8 - ARTICLE SCIENTIFIQUE III, Axe conducteur		154
8.1	Avant-propos	154
8.2	Résumé.....	155
8.3	Abstract.....	155
8.4	Introduction.....	156
8.5	Materials and Methods.....	158
8.5.1	Materials	158
8.5.2	Methods	158
8.5.2.1	Preparation of composites	158
8.5.2.2	Characterization	160
8.6	Results.....	161
8.6.1	Morphological Structures	162
8.6.2	Water Contact Angle and Sorption Kinetics	164
8.6.3	Electrical Conductivity	165
8.6.4	Thermal Properties.....	166
8.6.5	Mechanical Testing.....	167
8.7	Conclusions.....	168
8.8	Acknowledgements.....	169
8.9	References.....	169
Chapitre 9 - Conclusion, Axe conducteur		173
Chapitre 10 - ARTICLE SCIENTIFIQUE IV, Axe emballage		176
10.1	Avant-propos	176
10.2	Résumé.....	177
10.3	Abstract.....	178

10.4	Introduction.....	179
10.5	Materials and methods.....	181
10.5.1	Materials.....	181
10.5.2	Methods.....	182
10.5.2.1	Preparation of composite.....	182
10.5.2.2	Characterization.....	183
10.6	Results and discussion.....	187
10.6.1	Morphological structure of TOCN composite.....	187
10.6.2	Influence of PPy on surface energy.....	190
10.6.3	Mechanical and thermal properties.....	191
10.6.4	Antibacterial activity of TOCN/PPy composite.....	194
10.6.5	Antibacterial meat test.....	196
10.7	Conclusions.....	197
10.8	Acknowledgements.....	198
10.9	Notes and references.....	198
Chapitre 11 - ARTICLE SCIENTIFIQUE V, Axe emballage.....		204
11.1	Avant-propos.....	204
11.2	Résumé.....	205
11.3	Abstract.....	206
11.4	Introduction.....	207
11.5	Materials and methods.....	209
11.5.1	Materials.....	209
11.5.2	Methods.....	209
11.5.2.1	Coating process.....	209
11.5.2.2	Structural characterization of composite.....	210
11.5.2.3	Composite barrier properties characterization.....	211
11.5.2.4	Anti-oxidant activity.....	212
11.5.2.5	Food packaging evaluation.....	212
11.5.2.6	Soil biodegradability evaluation.....	213
11.6	Results and discussion.....	213
11.6.1	Morphology and structure of the composite.....	213
11.6.2	Determination of barriers properties of TOCN/PVA-PPy.....	217

11.6.3	Antioxidant activity	220
11.6.4	Food simulation for active food packaging application	222
11.6.5	Soil biodegradability.....	224
11.7	Conclusions.....	225
11.8	Acknowledgements.....	225
11.9	References.....	226
Chapitre 12 - Conclusion, Axe emballage		229
Chapitre 13 - Conclusion et perspectives.....		232
Publications reliées à la thèse.....		237
Bibliographie.....		239

Liste des Figures

Figure 1.1	Organigramme explicatif du cheminement de cette thèse	4
Figure 2.1	Les principaux polymères conducteurs et leurs conductivités.....	7
Figure 2.2	Représentation schématique des bandes d'énergie d'un solide.....	7
Figure 2.3	Schéma explicatif de la théorie des bandes d'énergie pour des matériaux : métal, semi-conducteur, isolant.....	8
Figure 2.4	Représentation des différents porteurs de charges.....	10
Figure 2.5	Schéma de bande du dopage progressif d'un semi-conducteur	10
Figure 2.6	Évolution du nombre de publications annuelles à partir de polypyrrole, réalisé à partir du site web of science	14
Figure 2.7	Le pyrrole	14
Figure 2.8	Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole	15
Figure 2.9	Morphologie des nanostructures de PPy en fonction de différents oxydants.....	18
Figure 2.10	Structure d'une fibre de cellulose	27
Figure 2.11	Structure de la cellulose.....	27
Figure 2.12	Représentation des NFC et CNC	31
Figure 2.13	Fabrication de nanofibres de cellulose à partir d'une oxydation au TEMPO.....	32
Figure 2.14	Principaux procédés employés pour les traitements mécaniques des fibres cellulosiques	35
Figure 2.15	Structure du 4-acétamido-TEMPO et du TEMPO.....	37
Figure 2.16	Mécanisme d'oxydation de la cellulose par le 4-acétamido-TEMPO en milieu aqueux à pH 10-11	38
Figure 2.17	Représentation schématique des traitements d'obtention de nanofibrilles de cellulose.....	40
Figure 2.18	Schéma général représentant la méthode de formulation	46
Figure 2.19	Concept de dispersion et de distribution dans les nanocomposites : (a) mauvaise dispersion et distribution, (b) mauvaise dispersion et bonne distribution, (c) bonne dispersion et mauvaise distribution et (d) bonne dispersion et distribution.....	47

Figure 2.20	Schéma de l'interaction entre les TOCN et le PPy après polymérisation	51
Figure 2.21	Illustration schématique de la préparation d'un film TOCN/PPy-Ag	54
Figure 2.22	Réaction d'amidation entre le N-cyanoéthylpyrrole et l'uréase	63
Figure 2.23	Couplage du N-(3-aminopropyl)pyrrole avec l'alginate	64
Figure 2.24	Organigramme des différentes familles de biopolymères	66
Figure 4.1	Schéma du sonoréacteur pilote	78
Figure 4.2	Procédé de séparation des fibrilles par un disperseur IKA	79
Figure 4.3	Schéma de l'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon	82
Figure 4.4	Photo d'éprouvette de TOCN (gauche) et du composite multicouche TOCN-PPy (droite).....	83
Figure 4.5	Schéma d'un dispositif pour les tests de traction mécanique	83
Figure 4.6	Allure de la courbe contrainte-déformation en traction	84
Figure 4.7	Porosimètre Autosorb 1 de chez Quantachrome.....	85
Figure 4.8	Goutte de liquide posée sur une surface solide en formant un angle de contact à l'équilibre θ	86
Figure 4.9	Principe de fonctionnement d'un appareil 4-pointes	87
Figure 4.10	Appareil Jandel Restest avec la sonde 4-pointes	87
Figure 5.1	(a) CNF suspension (2.5 wt %) produced by TEMPO oxidation; (b) TEM image of a CNF suspension (0.5 wt %)	93
Figure 5.2	Synthetic pathway of CNF/PPy composite.....	94
Figure 5.3	FT-IR spectrum of composite films made with FeCl ₃ (a), APS (b), PDC (c), O ₃ (d), AgNO ₃ (e) and Fe(NO ₃) ₃ (f) as oxidizer	97
Figure 5.4	SEM images of the CNF/PPy composites made with FeCl ₃ (a), APS (b), PDC (c), O ₃ (d), AgNO ₃ (e) and Fe(NO ₃) ₃ (f) at Gx2500 magnification	99
Figure 5.5	TGA analysis of all CNF/PPy composite with FeCl ₃ , APS, PDC, O ₃ , AgNO ₃ and Fe(NO ₃) ₃	103
Figure 5.6	Visual test of LED luminosity in an electrical circuit including the composite films	108

Figure 6.1	Images MEB des différents composites obtenus à partir de FNO (a), FO ₇₀₀ (b), FO ₁₃₈₀ (c), TOCN (d) et TOCNc (e) à grossissement x 50.....	115
Figure 6.2	Images MEB des différents composites obtenus à partir de FNO (a), FO ₇₀₀ (b), FO ₁₃₈₀ (c), TOCN (d) et TOCNc (e) à grossissement x 1000.....	116
Figure 6.3	Contrainte à la traction et module d'élasticité des différents composites	118
Figure 6.4	Élongation à la rupture des différents composites	118
Figure 6.5	Mouillage des différents composites sur 90 secondes	120
Figure 6.6	Conductivité électrique et tenue mécanique des différents composites	122
Figure 6.7	Contrainte à la traction et module de Young du composite en fonction du ratio Py-TOCN	123
Figure 6.8	Pourcentage d'élongation à la rupture du composite en fonction du ratio Py-TOCN	124
Figure 6.9	Conductivité électrique et tenue mécanique du composite en fonction du ratio Py-TOCN	125
Figure 6.10	Contrainte à la traction et module de Young du composite en fonction du ratio Py-Oxydant	126
Figure 6.11	Pourcentage d'élongation à la rupture du composite en fonction du ratio Py-Oxydant	127
Figure 6.12	Conductivité électrique et tenue mécanique du composite en fonction du ratio Py-Ox	129
Figure 6.13	Conductivité du composite en fonction du solvant de rinçage choisi	130
Figure 6.14	Évolution de la conductivité après différents temps de trempage dans une solution de HCl 0.1 M	131
Figure 6.15	Étude cinétique de la réaction de polymérisation à 4 et 23 °C	132
Figure 6.16	Effet du calandrage sur la contrainte à la traction et module de Young du composite.....	133
Figure 6.17	Pourcentage d'élongation à la rupture du composite après un traitement à la calandre.....	134

Figure 6.18	Effet du calandrage sur la conductivité électrique et de la tenue mécanique du composite	135
Figure 7.1	Chemical structure of the p(PyCNFo) composite.....	143
Figure 7.2	FTIR absorbance spectra of PyCNFo and p(PyCNFo).....	144
Figure 7.3	SEM micrograph of PyCNFo (a), p(PyCNFo) (b) and CNFo (c).....	146
Figure 7.4	Thermogravimetric analysis of PyCNFo and p(PyCNFo) (solid line: samples at 50 %; dash dot line: samples at 20 %; dot line: samples at 10 %).....	147
Figure 7.5	Chemical structure and proposed pathway of the covalent bond formation between the PyCNFo fibres via the polymerization of polypyrrole	149
Figure 7.6	Demonstration of conductivity of p(PyCNFo) by light-emitting diode (LED).....	150
Figure 8.1	Schematic diagram of the three methods used to TOCN/PPy composite synthesis	159
Figure 8.2	SEM images of TOCN/PPy composites made with three different methods: (a) TOCN/PPy-1 made with the first method; (b) TOCN/PPy-2 made with the second method; (c) TOCN/PPy-3 made with the third method	163
Figure 8.3	Variation of the contact angle as a function of time	165
Figure 8.4	Thermogravimetric analysis of each composite	167
Figure 9.1	Schéma comparatif de la conductivité électrique des semi-conducteurs vis à vis des conducteurs	174
Figure 10.1	Schematic illustration of coating of TOCN/PVA film by polypyrrole	183
Figure 10.2	SEM micrograph of the TOCN (a: surface; d: cross-section), TOCN/PVA (b: surface; e: cross-section), TOCN/PVA-PPy film (c: surface; f: cross-section).....	188
Figure 10.3	SEM micrograph used for EDX analysis of a cross section (a) and surface (b) of TOCN/PVA-PPy	189
Figure 10.4	Thermogravimetric analysis of TOCN/PVA-PPy (solid line), TOCN/PVA (dash dot line) and TOCN (dot line).....	193
Figure 10.5	Antibacterial activity of TOCN/PVA (a) and TOCN/PVA-PPy (b) against <i>B. subtilis</i> using disk diffusion method	195

Figure 10.6	Antibacterial activities assessment of TOCN, TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy film with <i>B. subtilis</i> and <i>E. coli</i> using the ATCC method	195
Figure 10.7	Active packaging evaluation on TOCN and TOCN/PVA-PPy with liver during 24 h	197
Figure 11.1	FT-IR spectra of TOCN (a), TOCN/PVA (b) and TOCN/PVA-PPy (c) films	214
Figure 11.2	SEM micrograph of cross section of TOCN/PVA (a), TOCN/PVA-PPy (b) and the surface of TOCN/PVA-PPy film (c).....	215
Figure 11.3	Surface topography of TOCN (a), TOCN/PVA-PPy (b), and AFM topographical images of TOCN (c), TOCN/PVA-PPy (d).....	217
Figure 11.4	Oxygen permeability= f(Water Vapor Transmission Rates) – Polymer films compared to TOCN, TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy films. Green points: Biopolymers; Dark points: petroleum polymers. Adapted from Jester (2005).	220
Figure 11.5	Antioxidants properties assessment of TOCN, TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy films	221
Figure 11.6	Schema of food packaging test by contact (a); food simulation after 5 days, with TOCN film (b), TOCN/PVA-PPy (c); schema of food packaging test by noncontact (d); food simulation flasks (left: TOCN/PVA-PPy and right: TOCN/PVA films) (e); piece of banana after 5 days (f).....	223
Figure 11.7	Decomposition of films in the soil (solid line for TOCN/PVA-PPy; double solid line for TOCN) and evolution of soil pH (dash dot line for TOCN/PVA-PPy; double dash dot line for TOCN)	224
Figure 13.1	Schéma d'un prototype de puce RF pour les emballages intelligents à partir de TOCN (orange) et de PPy (noir)	235

Liste des Tableaux

Tableau 2.1 : Caractéristiques des fibres de cellulose selon la méthode de fabrication et la source	33
Tableau 2.2 Récapitulatif des propriétés mécaniques de composites polypyrrole – cellulose	55
Tableau 2.3 Récapitulatif des différents composites et de leur conductivité relevée dans la littérature	71
Tableau 4.1 Variation des paramètres au cours des essais	81
Table 5.1 Density (g/cm^3), thickness (μm) and roughness of each composite film	101
Table 5.2 Mechanical properties (E, Young's Modulus in GPa; e, elongation at break in %; T, tensile stress in MPa) of the CNF/PPy composites	104
Table 5.3 Electrical properties of the CNF/PPy composites.....	106
Tableau 6.1 Surface spécifique, angle de contact et conductivité des différents composites	119
Tableau 6.2 Surface spécifique et proportion des différents matériaux du composite en fonction du ratio Py-Ox.....	128
Table 7.1 Atomic percent of element of PyCNFo (10-20 and 50 %)	145
Table 7.2 Mechanical properties, conductivity and contact angle of PyCNFo and p(PyCNFo) samples.....	148
Table 8.1 Roughness, Contact angle and conductivity of each composite	164
Table 8.2 Mechanical properties (Young's Modulus, elongation at break, tensile stress) of each composite	168
Tableau 9.1 Conductivité des différents composites relevés dans la littérature à base de polypyrrole et d'un renfort cellulosique.	174
Table 10.1 Gram (g/m^2), thickness (μm) and weight percentage (wt. %) of the different materials for each film	183
Table 10.2 Atomic percent of element for different positions on the film	190
Table 10.3 Contact angle ($^\circ$) and surface energy values (mJ/m^2) of TOCN, TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy.....	191

Table 10.4	Mechanical properties of TOCN, TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy.....	192
Table 11.1	Grammage (g/m^2), thickness (μm) and element proportion of each film	210
Table 11.2	Barrier properties and roughness of TOCN, TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy films	216
Table 11.3	Concentration of iron, carbon and pyrrole in supernatant after rinsing of composite with different solvents	222
Tableau 12.1	Comparatif des aptitudes de notre composite avec les emballages en papiers et en plastiques	230

Liste des Équations

$\rho = R_s.t$ Éq. 4.1	87
$\sigma = 1/\rho$ Éq. 4.2	87
$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathbf{y}_i $ Éq. 5.1	95
$\rho = R.L/(w.t)$ Éq. 5.2	96
$r = 1/\rho$ Éq. 5.3	96
$\rho = R_s.t$ Éq. 7.1	143
$r = 1/\rho$ Éq. 7.2	143
$\rho = R.L/(w.t)$ Éq. 8.1	161
$r = 1/\rho$ Éq. 8.2	161
$(1+\cos(\theta))\gamma_{LV} = 2\sqrt{(\gamma_s^D \gamma_L^D)} + 2\sqrt{(\gamma_s^P \gamma_L^P)}$ Éq. 10.1	185
$WVTR = 24.x / A.y$ Éq. 11.1	211
$I_p = V/A.t.\Delta P$ Éq. 11.2	211
$\% \text{ of DPPH inhibition} = (A_b - A_s / A_b) \times 100$ Éq. 11.3	212

Liste des Abréviations

AC	Acétate de cellulose
APS	« Ammonium persulfate », Persulfate d'ammonium
a-TEMPO	4-acétamido-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy
ATG	Analyse thermogravimétrique
CB	Cellulose bactérienne
CMC	Carboxyméthyl cellulose
CNC	Cellulose nanocristalline
CNF/CNFo	« Oxidized cellulosic nanofibers », Nanofibres de cellulose oxydée par réaction au a-TEMPO
DP	Degré de polymérisation
DPPH	2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl
EDAC	1-éthyl-[3-(diméthylamino)propyl]-3-éthylcarbodiimide
EDC	1-Ethyl-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide
EDX	« energy dispersive X-ray », microanalyse chimique élémentaire de la surface par Energie Dispersive de rayons X
FC	Filament de cellulose
FO	Fibres oxydées (de cellulose)
FNO	Fibres non oxydées (de cellulose)
FTIR-ATR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEF	« Primary mouse embryonic fibroblasts » Fibroblastes embryonnaires primaires de souris
MFC	Microfibrilles de cellulose

MNFC	Micro-nanofibrilles de cellulose
NFC	Nanofibrilles de cellulose
NHS	N-hydroxy-succinimide
PAC	Polyacétylène
PANi	Polyaniline
PDC	« Potassium dichromate » Dichromate de potassium
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PEDOT:PSS	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrène sulfonate)
PLA	Acide polylactique
PPP	Polyparaphénylène
PPy	Polypyrrole
Pth	Polythiophène
PVA	Alcool polyvinylique
RF	Radiofréquence
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy
TEOS	« Tetraethyl ortosilicate », Orthosilicate de tétraéthyle
TOCN	Nanofibres de cellulose oxydée par réaction au a-TEMPO
WVTR	« Water Vapor Transission Rate », Taux de transfert de vapeur d'eau

Chapitre 1 - Introduction

L'électronique organique a pris tout son sens avec l'avènement des semi-conducteurs organiques. Contrairement à l'électronique classique, qui utilise des matériaux inorganiques (silicium, pour ne citer que lui), cette voie a recours à des composés organiques à base de carbone tels que le polypyrrole, ou encore la polyaniline. Ces matériaux, sous la forme d'un cristal ou d'un polymère plastique, combinent à la fois conductivité électrique, légèreté et facilité de fabrication. Ils sont utilisés en tant qu'électrodes flexibles dans des dispositifs tels que les batteries rechargeables, les panneaux solaires ou encore des diodes électroluminescentes organiques. Même si de nouvelles applications apparaissent chaque jour, d'un point de vue électrique, les performances de ces matériaux demeurent en-dessous de celles des métaux. À la fin des années 1980, deux équipes de recherche ont réussi à obtenir des conductivités comparables à celle du cuivre (10^5 S/cm) à partir du polyacétylène (PAC) [1,2]. Les travaux sur ce polymère ont conduit à l'obtention du prix Nobel de chimie en l'an 2000 pour le développement de polymères plastiques conducteurs d'électricité. Néanmoins, le PAC possède des limites notamment au point de vue chimique dû à son instabilité à l'air. Suite à cet inconvénient majeur, les recherches se sont alors orientées vers d'autres familles de semi-conducteurs avec l'optique d'atteindre des propriétés électriques comparables aux inorganiques. La polyaniline (PANi) [3-6], le polypyrrole (PPy) [7,8], le copolymère poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrène sulfonate) (PEDOT:PSS) [9] et le polythiophène (PTh) [10] ont ainsi vu leur intérêt grandir pour l'électronique organique. Depuis une dizaine d'années, le polypyrrole apparaît comme le semi-conducteur le plus prometteur grâce à ses propriétés physico-chimiques [11,12]. Malheureusement, comme tous les semi-conducteurs organiques, il présente certaines limites (physiques) qui réduisent considérablement l'utilisation de ses capacités électriques. Ainsi, pour que le polypyrrole puisse livrer la totalité de ces capacités électriques, il faut vaincre le manque de tenue mécanique qu'il présente. Une fois synthétisé par voie chimique, il se retrouve sous la forme d'une fine poudre noire qui ne possède aucune cohésion entre ses particules, réduisant ainsi considérablement la

conductivité du polymère. Face à ce problème majeur, son incorporation dans une matrice apparaît comme la plus simple à mettre en œuvre et la moins coûteuse.

Pour répondre à ces nouveaux objectifs, les recherches se sont tournées vers les matériaux cellulosiques puisqu'ils allient à la fois l'aspect écologique (renouvelable et biodégradable) et l'aspect économique (généralement peu dispendieux et disponible en grande quantité). Même s'il y a eu un temps où la question de l'utilisation de biomasse à grande échelle a été observée pour substituer une partie du marché pétrolier, ce ne fut pas vraiment le cas dans le domaine des composites puisque très vite les recherches se sont portées vers les ressources forestières. Connues pour être plus longues et plus résistantes, les fibres de celluloses issues du bois ont rapidement fait l'unanimité auprès du monde scientifique. À partir de là, la compréhension, l'utilisation et la gestion de cette ressource ont pris un tout autre sens. Utilisée par le passé pour la construction ou encore la fabrication de papier, la ressource forestière apparaît aujourd'hui comme un vecteur important du 21^e siècle [13]. Elle s'inscrit même comme une voie de renouveau pour l'industrie papetière mondiale. En effet, les industries papetières cherchent des sources alternatives de revenus (papier de haute qualité, composites et autres) afin de redresser une courbe d'activité en chute libre [14]. En cela réside l'intérêt de la recherche sur les fibres naturelles issues du bois. À ce titre, le Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques (CRML) possède depuis plusieurs années une expertise et une activité liées à l'utilisation de fibres naturelles et au développement de composites à partir de celles-ci. C'est en ce sens qu'il participe de manière concrète à l'avancement des technologies reliées aux matériaux lignocellulosiques. Les professeurs Daneault et Loranger de cette unité de recherche, ont développé une technologie permettant de fabriquer à grande échelle des nanofibres de cellulose par oxydation au a-TEMPO en présence d'ultrasons [15-17]. Cette démarche est née de l'attractivité de ces nanofibres et du potentiel qui en ressort, tels que sa capacité à améliorer la qualité des produits papetiers, son utilisation dans des domaines variés (renforts papetiers, matériaux composites, enduits, automobile, pharmacologique, médical, etc.) [18]. La présente thèse s'inscrit dans ce cadre, avec pour objectif de développer un composite biodégradable, alliant les propriétés chimiques du polypyrrole et les propriétés mécaniques de la cellulose. L'enjeu principal est d'utiliser les nanofibres de cellulose oxydée au a-TEMPO comme agent de

renfort, au polypyrrole afin de nous permettre d'exploiter pleinement les capacités de ce semi-conducteur. La forte fonctionnalisation de ces fibres apparaît comme un atout pour répondre à cet enjeu, car à bien des égards, les fibres oxydées par réaction au a-TEMPO sont très réactives vis-à-vis des modifications chimiques [19], possèdent une large surface spécifique et présentent encore des régions amorphes contrairement à la cellulose nanocristalline. Par ailleurs, la présence des groupements carboxyliques de la cellulose devrait faciliter l'adsorption des chaînes de polypyrrole lors de la polymérisation radicalaire et favoriser la cohésion au sein du composite. Cependant, le simple fait d'ajouter le polypyrrole à cette matrice ne suffit pas pour obtenir un composite aux propriétés extraordinaires. De très nombreux points (temps de polymérisation, choix de l'oxydant, température de réaction, choix du procédé, etc.) doivent être pris en considération afin d'assurer la meilleure conductivité électrique possible.

Suite à une discussion avec des scientifiques du domaine et avec leurs conseils avisés, nous avons choisi d'adopter une stratégie différente qui ne se base pas uniquement sur le caractère conducteur du composite. Comme évoqué précédemment, le polypyrrole présente à bien des égards, des propriétés physico-chimiques intéressantes à tout point de vue. En ce sens, nous nous sommes tournés vers une nouvelle approche, utilisant un procédé de fabrication différent afin de tirer le meilleur des propriétés de chacun de nos matériaux. Ainsi, les propriétés barrières aux gaz des nanofibres de cellulose et les propriétés chimiques du polypyrrole ont été mises à contribution dans une optique d'emballage nouvelle génération. Nous déclinons ainsi ce projet de thèse en deux volets distincts : l'optimisation des propriétés électriques dans un premier temps (axe conducteur) et l'évaluation des propriétés physico-chimiques dans une optique d'emballage alimentaire dans un second temps (axe emballage).

La structure de cette thèse par articles sera abordée de la façon suivante (Figure 1.1) : dans un premier temps, une revue de littérature fera l'objet d'une attention particulière sur les matériaux utilisés ainsi que les composites organiques qui en découlent. Nous en ressortirons les avantages et les faiblesses de chacun dans un but d'optimiser notre composite. Dans la seconde partie, on traitera des protocoles expérimentaux utilisés lors des essais. Les chapitres suivants étayeront notre étude autour

du composite nanofibres de cellulose - polypyrrole et se présenteront sous forme de cinq articles scientifiques publiés, répartis sur les deux axes énoncés plus tôt. Nous terminerons cette thèse par une synthèse des résultats de ce projet de thèse.

Art 1: Oxidizer influence on organic flexible conductive composite properties.

Art 2: A conductive nanocomposite based on TEMPO-oxidized cellulose and poly(N-3-aminopropylpyrrole-co-pyrrole).

Art 3: Comparison of three polypyrrole-cellulose nanocomposites synthesis.

Art 4: Mechanical and antibacterial properties of a nanocellulose-polypyrrole multilayer composite.

Art 5: Polypyrrole/nanocellulose composite for food preservation: barrier and antioxidant characterization.

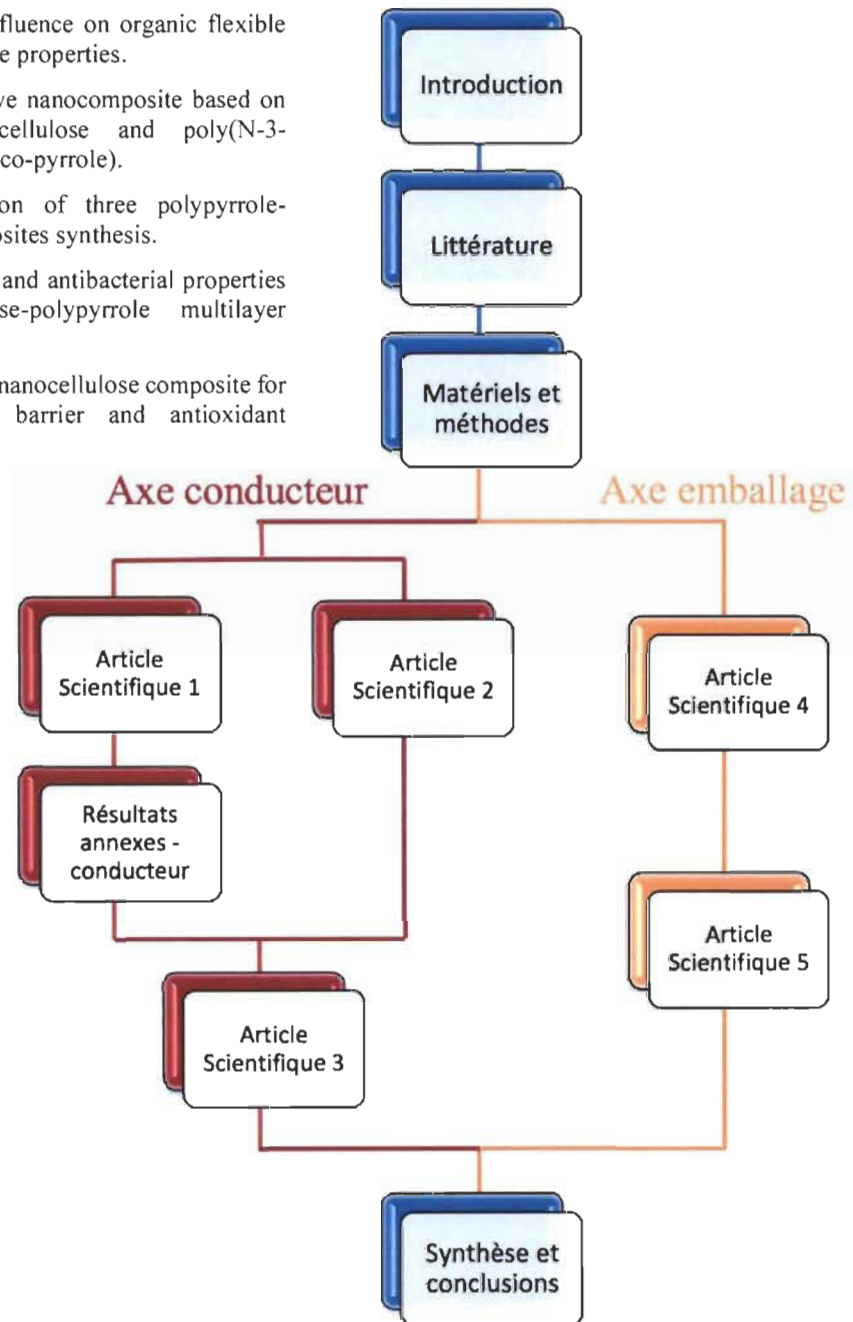


Figure 1.1 Organigramme explicatif du cheminement de cette thèse

Chapitre 2 - Revue de la littérature

Depuis plus de 80 ans, d'innombrables travaux ont entouré les polymères synthétiques et en particulier les semi-conducteurs, tant sur leurs propriétés physiques que chimiques. Cette importante effervescence autour de ces matériaux résulte de leur potentiel d'applications dans de très nombreux domaines tels que le stockage d'énergie, l'électrocatalyse, la séparation analytique et l'électroanalyse, la photoélectrochimie, les capteurs et biocapteurs, l'électronique, la protection contre la corrosion, les biotechnologies et bien d'autres... L'accessibilité de ces polymères et la facilité de synthèse rendent leur étude d'autant plus attrayante. Toutefois, comme mentionné précédemment, malgré leur potentiel, certaines de leurs propriétés s'avèrent être un frein pour quelques applications et limitent leurs utilisations. Afin de comprendre les problématiques qu'ils peuvent soulever, il est essentiel d'avoir une vue d'ensemble sur ces matériaux et sur les améliorations qui ont été expérimentées. Dans ce chapitre, nous nous attarderons donc à décrire plus en détail les différents matériaux employés et les composites qui peuvent en découler, les caractéristiques de ces composites et leurs optimisations.

2.1 Les matériaux de base

2.1.1 Les polymères conducteurs

2.1.1.1 Historique des polymères

Les macromolécules sont des enchaînements d'unités constitutives (monomères) reliées par des liaisons covalentes, aussi connues sous le nom de polymères [20]. Le terme polymère apparaît pour la première fois en 1866 pour évoquer une solution visqueuse issue du styrolène, plus connue sous le nom de styrène, après l'avoir chauffée plusieurs heures. Mais la véritable notion, comme nous l'entendons aujourd'hui, fut évoquée seulement en 1920 par Hermann Staudinger lors de ses recherches sur le caoutchouc. Ses travaux sont à la base de la théorie macromoléculaire, ouvrant ainsi la voie à la science et à la technologie des polymères, principalement synthétiques. Il se voit décerner le Prix

Nobel de Chimie en 1953, pour ses travaux. L'année 1933 marque aussi un tournant dans l'industrie des polymères synthétiques puisque, pour la première fois le polyéthylène « basse densité » fut synthétisé. L'essor de ces polymères synthétiques s'accroît après la seconde guerre mondiale pour substituer les matériaux traditionnels, jusqu'à être omniprésents, dans la vie quotidienne [20]. De leurs côtés, les polymères d'origine naturelle (animale ou végétale) sont utilisés par l'Homme depuis la nuit des temps sous la forme de textiles ou encore de papiers. Ils s'avèrent même être essentiels à la survie des espèces puisque les génomes reposent sur ces macromolécules (protéines, peptides, glucides).

L'ensemble des polymères sont groupés en fonction de leurs propriétés comme les thermoplastiques et les thermodurcissables, classés par leurs propriétés thermiques. La catégorie des conducteurs électriques est apparue plus récemment puisqu'ils ont longtemps été considérés comme des isolants électriques. Cette famille regroupe uniquement des polymères synthétiques puisqu'aucun polymère d'origine naturelle ne conduit le courant électrique.

2.1.1.2 Principe général des semi-conducteurs

Il est possible de différencier les polymères conducteurs en trois sous catégories (Figure 2.1) : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants [21]. Ils sont classifiés ainsi en fonction de l'énergie nécessaire aux électrons libres pour franchir la bande interdite, autrement dit, en fonction de leurs aptitudes à conduire un courant électrique.

- ***Mécanismes de conductivité électronique***

Au sein d'un solide, l'énergie d'un électron peut prendre différentes valeurs. Cette propriété conduit à dire que le solide possède des bandes d'énergies permises, séparées par des bandes interdites. Afin de bien comprendre le phénomène de conduction électronique mis en jeu, il est nécessaire de faire appel à la théorie des bandes qui est une modélisation des valeurs d'énergie que peut prendre un électron à l'intérieur du solide (Figure 2.2) [22].

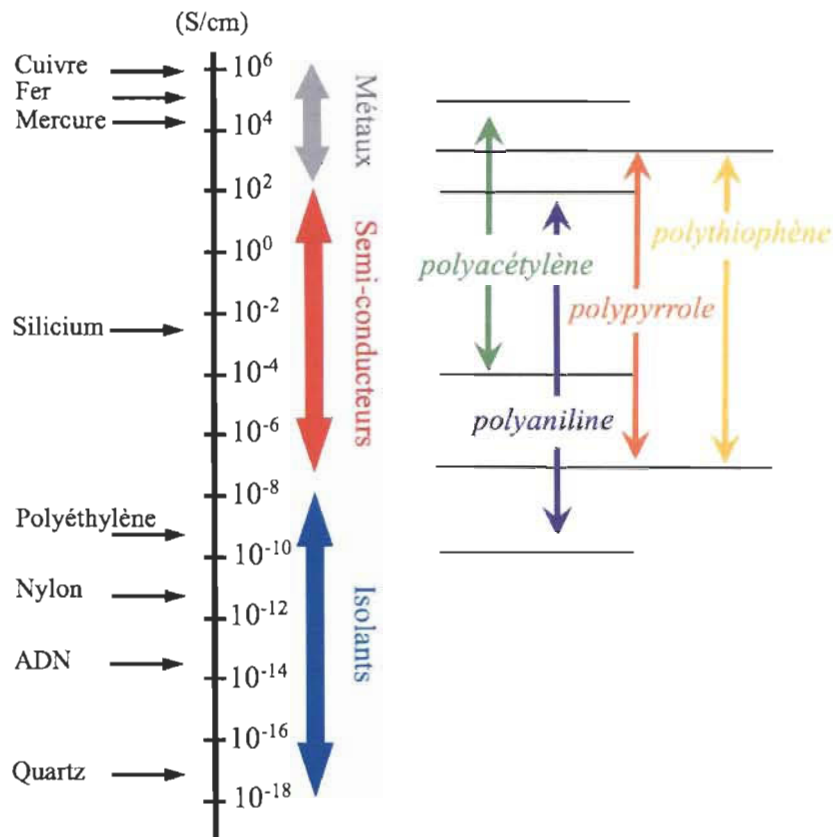


Figure 2.1 Les principaux polymères conducteurs et leurs conductivités

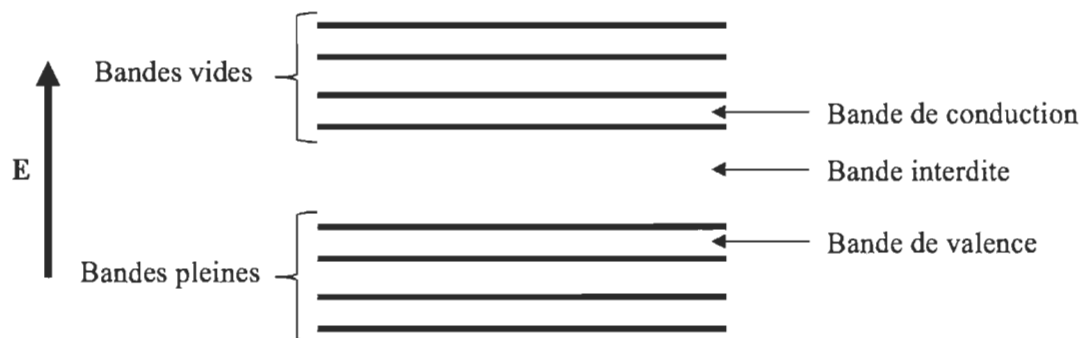


Figure 2.2 Représentation schématique des bandes d'énergie d'un solide, adapté de [22, p. 11]

En physique du solide, les états de plus basse énergie correspondent aux niveaux atomiques des électrons, qui restent localisés autour de chaque atome. Les états de plus haute énergie sont affectés par la présence des autres atomes, et les électrons contribuant

à la cohésion locale du cristal (entre atomes voisins) ont une énergie dans une bande appelée bande de valence. À basse température et à température ambiante, tous les états de basse énergie sont occupés; les bandes se remplissent ainsi par niveaux d'énergie croissants. À l'opposé, les états d'énergie supérieure sont délocalisés et appartiennent à la bande de conduction. Les électrons occupant cette bande sont appelés électrons de conduction, ou électrons libres. L'énergie qui sépare ces deux bandes est appelée « gap » ou bande interdite. Il est ainsi possible de caractériser trois types de matériaux (isolants, semi-conducteurs et métaux) en fonction de cette énergie (Figure 2.3). Dans le cas des matériaux isolants, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par une bande interdite (E_g), qui correspond à une énergie supérieure à 2 eV. Dans le cas des semi-conducteurs, la largeur de la bande interdite se situe à une énergie voisine de 1eV. Une élévation de température favorisera le nombre de sauts d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction et améliorera ainsi la conductivité. Celle-ci augmente avec la température : c'est la caractéristique d'un semi-conducteur.

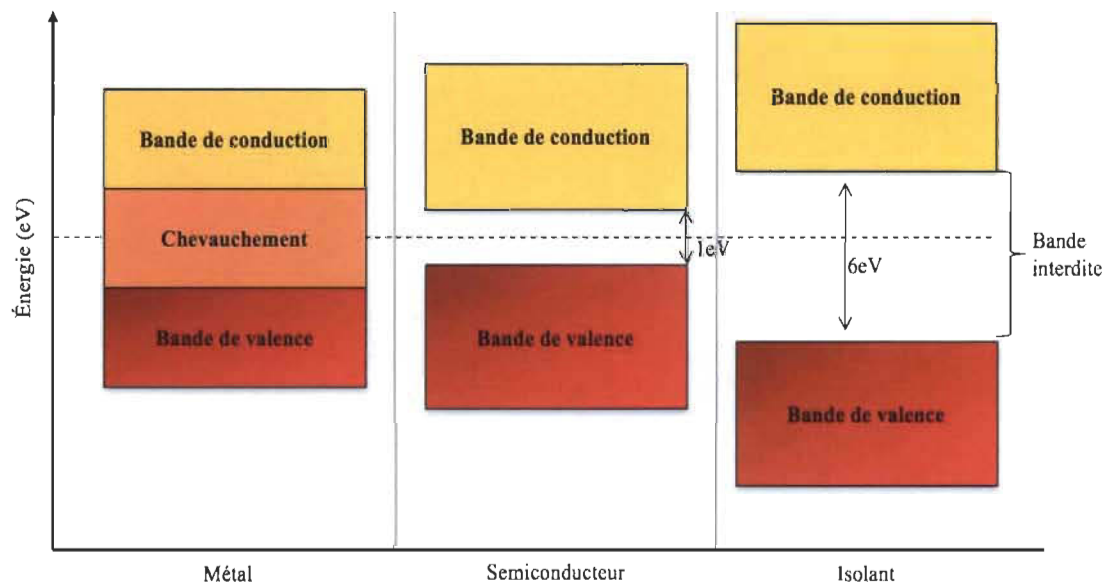


Figure 2.3 Schéma explicatif de la théorie des bandes d'énergie pour des matériaux : métal, semi-conducteur, isolant [23]

Pour les matériaux conducteurs, la situation est très différente puisque leurs atomes possèdent une bande de valence partiellement remplie, c'est-à-dire que l'énergie de la bande interdite est nulle. Le passage de la bande de valence vers la bande de conduction

s'effectue sans barrière d'énergie à franchir, donc les électrons sont libres de circuler sans obstacle, ce qui confère des propriétés électriques élevées. Contrairement aux isolants et semi-conducteurs, l'augmentation de température sera légèrement néfaste sur la conductivité de ces matériaux puisqu'elle aura tendance à diminuer la mobilité des électrons par une augmentation du désordre dans le matériau.

Néanmoins, la théorie des bandes ne permet pas d'expliquer toutes les subtilités du mécanisme de conduction au sein des polymères conjugués. Par exemple, la forme neutre des polymères aromatiques est pratiquement isolante, ainsi pour rendre le matériau conducteur, il faut créer un défaut électronique au sein du système conjugué π de la chaîne principale du polymère. C'est lui qui va permettre la conductivité électronique observée lors de l'application d'un champ électrique.

- ***Conjugaison***

Pour conduire le courant, il est essentiel que les polymères possèdent une conjugaison électronique tout le long de leur chaîne principale et celle-ci doit être dopée. Plus le système conjugué sera important et plus celui-ci favorisera le passage du courant. Cette conjugaison peut être de type π - σ - π (alternance de liaisons simples et doubles) ou de type n - σ - π (alternance doublet non liant – liaison simple – double liaison) [24]. Toutefois, la présence de défauts structuraux est importante puisqu'ils permettent la création de nouveaux états d'énergie localisés dans la bande interdite. Leurs déplacements le long du système conjugué assurent la conductivité du polymère. En conséquence, la conjugaison électronique au sein des polymères semi-conducteurs n'est pas suffisante pour garantir une conductivité du matériau, puisqu'elle doit être couplée à la présence de défauts structuraux.

La création de ces charges (défauts structuraux), se fait par réduction ou oxydation du polymère. Lorsqu'il est réduit, des charges négatives assurent la conduction électrique : c'est le dopage négatif ou dopage n . Ce type de dopage est peu fréquent puisqu'il est instable à l'air, dû à la présence d'oxygène qui le neutralise. Dans le cas d'un polymère oxydé, ce sont des charges cationiques (polarons) qui assurent la conduction, on parle alors de dopage positif ou dopage p . Ces polarons (Figure 2.4a) s'apparient avec un contre

ion afin d'assurer l'électroneutralité (leur incorporation s'appelle le dopage, tandis que leur neutralisation s'appelle le dédopage).

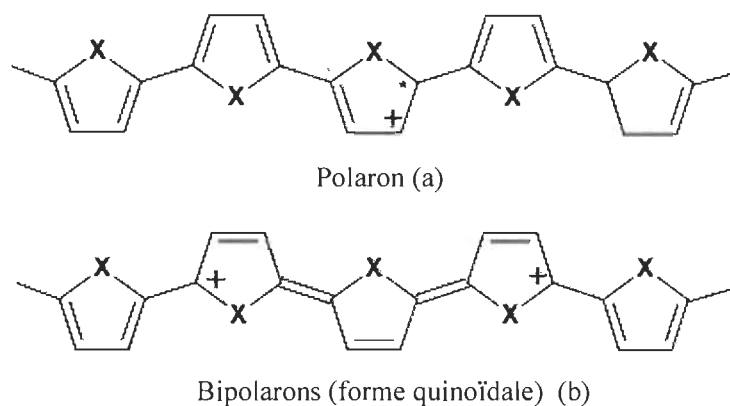


Figure 2.4 Représentation des différents porteurs de charges

La présence de ces polarons créent des états d'énergie, localisés dans la bande interdite, favorisant le passage des électrons vers la bande de conduction (Figure 2.5). La propagation de ces polarons le long de la chaîne du semi-conducteur crée la conduction. À partir d'une concentration limite de polarons sur la chaîne, ceux ci s'apparient pour donner des dications appelés bipolarons (Figure 2.4b) qui conduisent la chaîne à prendre une conformation quinoïdale. Pour des dopages importants, la conductivité est donc principalement due à la délocalisation de ces bipolarons.

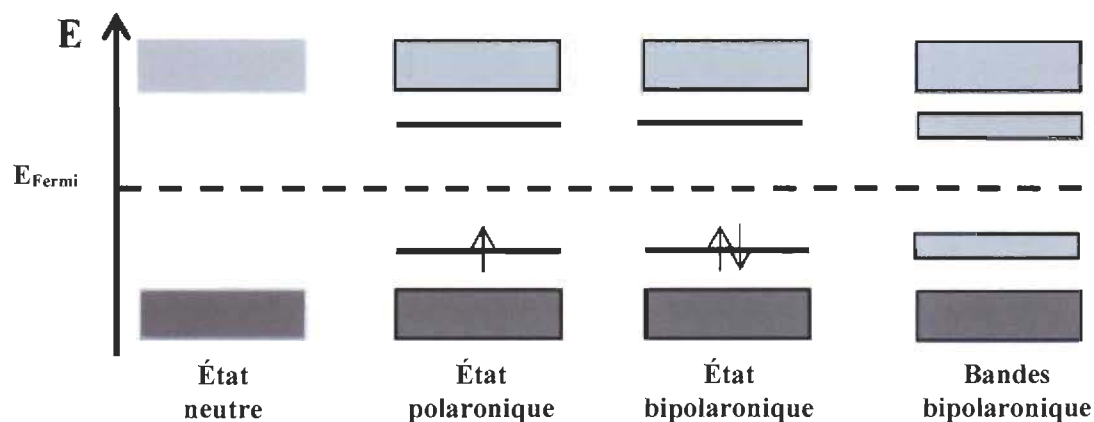


Figure 2.5 Schéma de bande du dopage progressif d'un semi-conducteur

- **Polymérisations [21, 25]**

La polymérisation est l'étape essentielle dans l'obtention des polymères, puisqu'elle permet le regroupement des monomères via des liaisons covalentes. Cette étape peut se faire par deux mécanismes de réaction bien différents.

Le premier type de réaction, appelé polycondensation, consiste en la formation des chaînes macromoléculaires résultant de réactions successives entre les groupements fonctionnels des chaînes en croissance et les monomères réactifs vis-à-vis de ces groupements. Cette réaction est généralement accompagnée d'une libération d'un sous-produit tel que l'eau. Le deuxième type de réaction est appelé polymérisation en chaîne et nécessite la présence d'amorceurs, souvent radicalaires, qui vont activer les monomères pour les rendre réactifs les uns par rapport aux autres. Une fois activé, le monomère fixe d'autres monomères de façon successive, conduisant ainsi à la formation de la macromolécule par une réaction en chaîne. Chaque monomère se lie les uns aux autres par des liaisons covalentes.

Dans les travaux qui seront présentés par la suite, nous mettrons en œuvre une réaction de polymérisation radicalaire en chaîne pour obtenir le polymère souhaité. Celui-ci se retrouvera sous la forme conjuguée de type $n-\sigma-\pi$ couplé à un dopage positif.

2.1.1.3 Divers semi-conducteurs

Les travaux sur le polyacétylène ont ouvert la voie à la recherche sur les conducteurs organiques, plus légers, plus flexibles et moins coûteux à produire que leurs équivalents inorganiques. Les recherches se sont orientées vers les familles de semi-conducteurs stables à atmosphère ambiante. Très vite, le polythiophène, le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole ou encore la polyaniline ont suscité un véritable engouement auprès du monde scientifique [26-28]. La facilité de synthèse, le faible coût des monomères, le contrôle de la conductivité par le taux de dopage, en ont fait des matériaux phares de la recherche. L'ensemble des propriétés physico-chimiques peut être modulé par les conditions de synthèse choisies ou par la fonctionnalisation des polymères. Cela ouvre la voie à un large champ d'action tel que les électrodes, les batteries, les biocapteurs, les encres conductrices, etc.

Parmi ces polymères, le polypyrrole apparaît comme le semi-conducteur le plus attrayant au vu du nombre de publications (Figure 2.6) entourant ses propriétés électriques et les applications possibles. Avec une conductivité pouvant atteindre les 1000 S/cm, il est le plus performant dans le domaine après le PAc. Cependant, au travers des applications, sa conductivité varie principalement entre 1-100 S/cm [26]. En parallèle à l'aspect électrique, il présente également d'exceptionnelles propriétés physico-chimiques qui en font un matériau intelligent prometteur, que ce soit pour les biotechnologies comme système d'administration de médicaments ou encore comme biocapteur d'ADN et de dopamine [28]. Ces applications dans le domaine biomédical sont permises par sa bonne biocompatibilité *in vitro* et *in vivo* ainsi que par sa bonne stabilité chimique. Toutefois, le PPy présente certaines limites comme une importante fragilité conduisant à une tenue mécanique faible, un caractère insoluble et une couleur noire limitante pour des applications optiques.

La polyaniline est le deuxième polymère conducteur le plus étudié après le PPy [28]. Elle apparaît comme intéressante sous la forme de sel d'émeraude en raison de sa conductivité élevée à l'état dopé (jusqu'à 1 S/cm), en présence de HCl [26]. Sa stabilité environnementale, thermique et ses changements de couleur correspondants à différents états redox, en fait un polymère apprécié des chercheurs. Utilisée comme capteurs chimiques, matériaux de protection contre la corrosion, revêtement antistatique, cependant elle reste en retrait dans les applications biomédicales à cause de son manque de flexibilité et du fait qu'elle peut engendrer des inflammations chroniques [29]. Par contre, il a été démontré que sa conductivité évolue en présence de certains types de micro-organismes, ce qui peut s'avérer intéressant pour la détection de pathogènes.

Un troisième polymère conjugué, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), dérivé du polythiophène attire également l'attention des chercheurs. Issu d'une synthèse relativement simple, il présente une conductivité relativement haute (300 S/cm), pour un polymère, couplé à une très bonne stabilité chimique, ce qui lui vaut une utilisation dans de nombreux domaines [29,30]. Fortement étudié dans les biotechnologies [28] et les encres conductrices, il apparaît comme un concurrent sérieux au PPy lorsqu'il est couplé à l'acide poly (styrène sulfonique) (PSS).

2.1.2 Le polypyrrole

De part l'ensemble des propriétés qu'il laisse entrevoir mais également part son faible coût et sa facilité de production ainsi que nos connaissances sur ce matériau, nous avons choisi d'orienter nos recherches sur le polypyrrole au cours de ce projet de thèse. Nous exposerons donc de manière approfondie son historique, sa synthèse, sa cytotoxicité et les applications qui en découlent.

2.1.2.1 Historique

Sa première apparition remonte à un siècle (1916), lorsque Angeli et Alessandri [31] ont synthétisé pour la première fois ce polymère par polymérisation chimique du pyrrole en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, celui-ci était dans un état très oxydé et donc peu conducteur. Il faut attendre près de cinquante ans pour voir la première polymérisation électrochimique du polypyrrole qui fut l'œuvre de Dall'Olio *et al.* [32]. Depuis, ce polymère est devenu l'un des plus étudiés en raison de sa grande capacité de stockage d'énergie, d'une bonne conductivité électrique, d'une bonne réversibilité redox et de sa stabilité dans l'environnement [33,34]. Ainsi, comme on peut le voir sur la Figure 2.6, son étude ne cesse d'augmenter depuis ces vingt dernières années.

Ce polymère, qui ne peut être obtenu que par la polymérisation du monomère de pyrrole, a été mis en évidence pour la première fois en 1834 par le chimiste allemand Friedlieb Ferdinand Runge. Son nom pyrrole, vient du grec pyrros qui veut dire « feu » [35], du fait qu'il colorait le goudron en rouge au contact de l'acide chlorhydrique.

Quarante ans plus tard, Bayer et Emmerling [36] sont les premiers à découvrir la formule correcte du pyrrole (Figure 2.7), un hétérocyclique simple dont la chaîne principale, comporte un atome d'azote (hétéroatomes) et quatre atomes de carbone. Ce composé aromatique qui respecte la règle de Hückel des $4n+2$, possède une excellente réactivité vis-à-vis de la substitution électrophile. Cette réactivité accrue est le résultat de la résonance qui repousse les électrons de l'atome d'azote dans une orbitale perpendiculaire au plan moyen du squelette du cycle. Chaque carbone apporte un de ses électrons π dans la délocalisation et l'azote apporte son doublet non liant, ce qui représente

six électrons en tout. Les carbones sont hybridés sp^2 , tout comme l'atome d'azote. Le pyrrole possède une énergie de résonance de 100 kJ/mole [37,38].

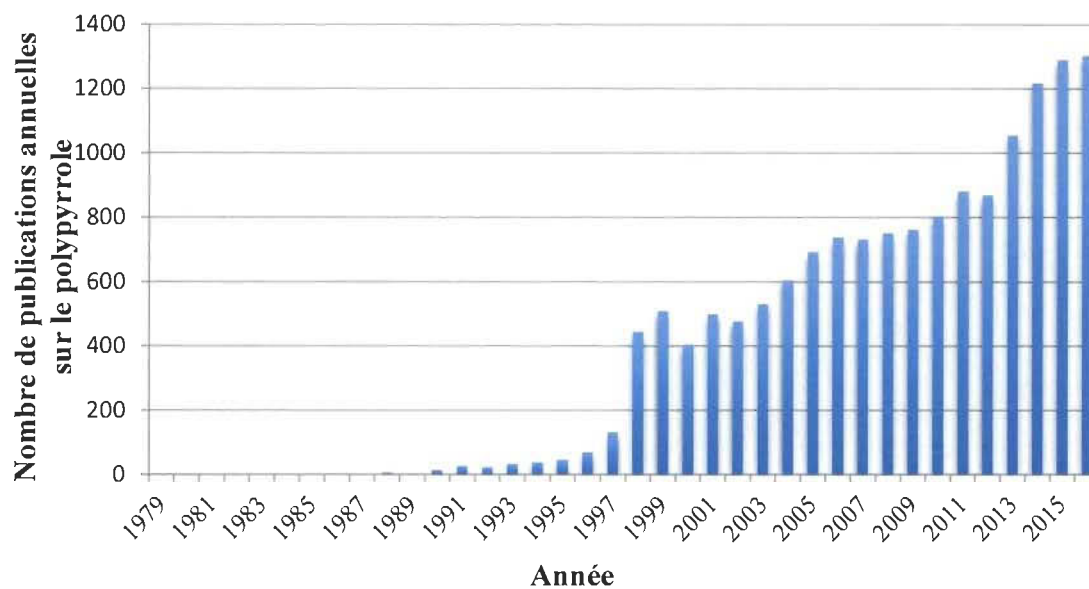


Figure 2.6 Évolution du nombre de publications annuelles à partir de polypyrrole, réalisé à partir du site web of science

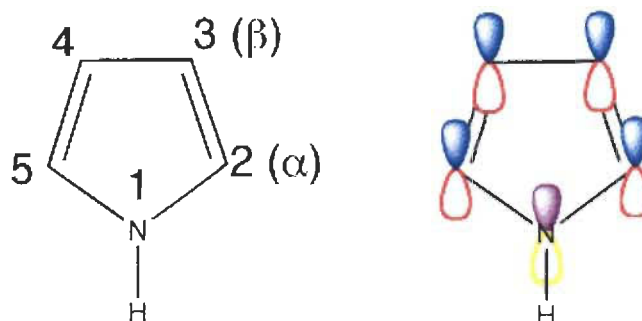


Figure 2.7 Le pyrrole [39]

La substitution électrophile se produit naturellement sur un des atomes de carbone au lieu de l'azote. Elle a lieu de préférence en C-2 et non en C-3 sauf si la position 2 est occupée. Cela provient du fait que l'attaque en C-2 donne un intermédiaire plus stable dû à l'effet de résonance qui est plus important.

2.1.2.2 Synthèse du polypyrrole

La synthèse du polypyrrole peut se faire par voie chimique ou par voie électrochimique [40,41]. Les mécanismes de polymérisation du pyrrole sont complexes mais on peut en donner un schéma simplifié (Figure 2.8).

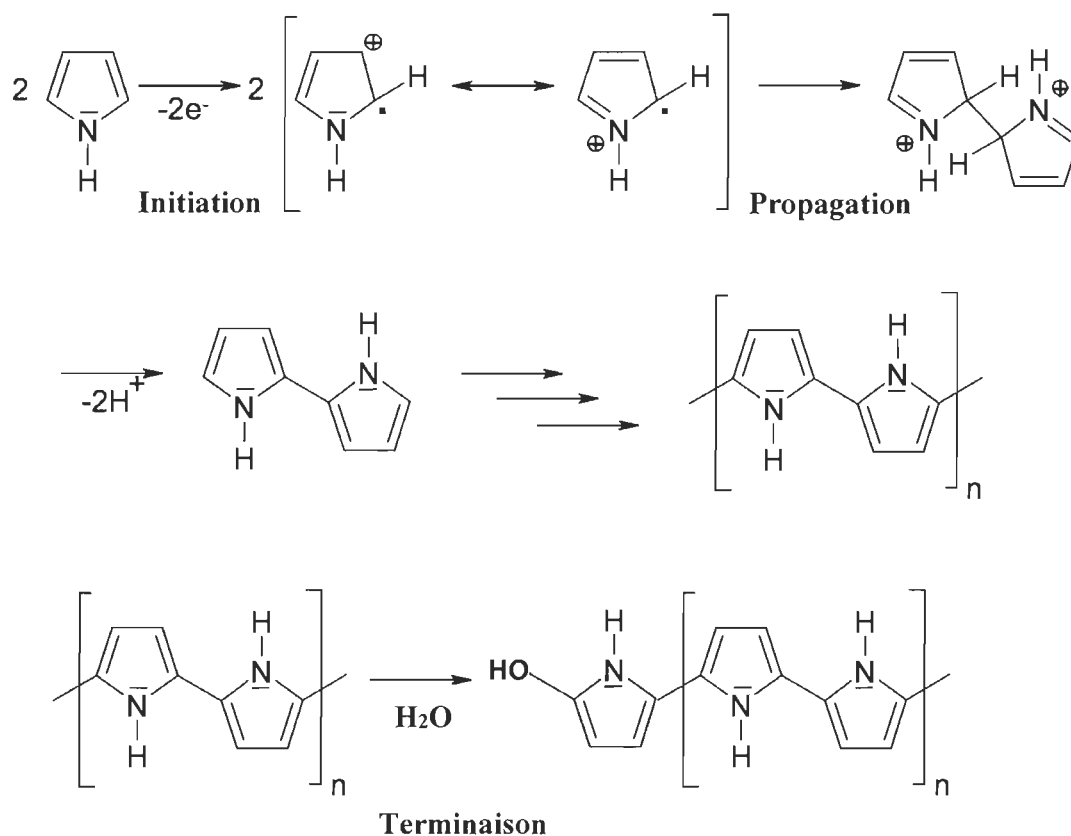


Figure 2.8 Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole [21, p. 41]

Ces mécanismes reposent sur des réactions d'oxydo-réduction bien définies. La réaction spontanée qui se produit est la réaction de l'oxydant du couple du potentiel standard le plus élevé avec le réducteur (pyrrole) du couple du potentiel standard le plus faible. Dans un premier temps, il y a donc une oxydation du pyrrole (initiée par un agent oxydant tel qu'un acide de Lewis ou par un courant) en un radical cation (étape d'initiation) qui réagit pour former un dimère doublement chargé (étape de propagation). La perte de deux protons est alors favorisée pour conduire à un dimère aromatique plus stable. Dans un deuxième temps, les oxydations successives vont conduire à une réaction radicalaire en chaîne qui va accroître la longueur de la chaîne de polypyrrole. La réaction

se poursuit tant que les deux potentiels sont différents et se termine par une étape de terminaison. Le polymère est alors obtenu à l'état dopé extrinsèque (dopage de type p) et donc conducteur grâce à la présence des contre-ions assurant l'électroneutralité. Cette conductivité électrique est liée à la présence d'un grand nombre d'électrons π conjugués entraînant une délocalisation des fonctions d'ondes correspondantes et donc la mobilité des porteurs de charges [42,43].

- *Synthèse électrochimique*

La synthèse électrochimique était la principale voie de polymérisation étudiée au départ, car elle permet l'obtention de films minces, mais conducteurs [44], ainsi qu'un bon contrôle des propriétés des films de PPy synthétisés. Cependant, celui-ci ne peut être obtenu qu'à partir d'une surface conductrice (impossible à obtenir sur une surface non conductrice). Or, toutes les électrodes ne peuvent pas être utilisées puisque dans le cas des métaux oxydables comme le zinc ou le cuivre, une compétition s'engage entre l'oxydation de l'électrode métallique et celle du pyrrole. Un des avantages de cette voie est la possibilité d'incorporer une grande variété de contre-ions à partir de l'électrolyte choisi. Toutefois, même si les solvants organiques engendrent de meilleurs films qu'une polymérisation en milieu aqueux, le prix et l'impact environnemental s'avèrent être régulièrement des freins à leurs utilisations.

- *Synthèse chimique*

Aujourd'hui, la voie chimique, plus simple à mettre en œuvre et surtout plus économique, est la voie la plus couramment relevée dans la littérature. C'est également la voie que nous emploierons au cours de nos recherches pour ces mêmes raisons. Cependant, elle ne permet pas d'obtenir un film dû à la faible cohésion présente entre les chaînes de PPy, mais conduit uniquement à un polymère sous forme de poudre, de dispersions colloïdales ou de dépôts sur différents substrats (même isolants). Nous désirons ainsi utiliser les propriétés mécaniques des TOCN comme renfort et les combiner aux excellentes propriétés physico-chimiques de ce polymère.

La polymérisation du pyrrole se fait en solution (différents solvants possibles : eau, benzène, éthanol...), en y incorporant un agent oxydant (FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 , CuCl_2 ...) [45]. L'oxydant est essentiel pour initier la réaction de polymérisation qui va permettre aux monomères de pyrrole de se lier par la position α , comme indiqué précédemment. Le polymère se retrouve alors sous forme dopée, dû à la présence d'un anion issu de l'agent oxydant. En jouant sur le type d'oxydant, le rapport oxydant/pyrrole, le dopant, le solvant, le temps de réaction ou encore la température, il est possible d'améliorer les propriétés des produits obtenus (rendement, stabilité, conductivité, morphologie) [46].

- *Choix de l'amorceur*

Afin d'obtenir les meilleurs polymères conducteurs possible, il est préférable de choisir un métal de transition comme amorceur. Les plus utilisés sont à base de fer (III), comme FeCl_3 ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, de cuivre (II), comme CuBr_2 ou CuCl_2 . En pratique, Fe^{3+} est principalement utilisé sous la forme d'un sel de fer, le chlorure de fer (III), qui n'induit pas ou peu de réactions secondaires et dont la forme réduite Fe^{2+} s'élimine facilement du polymère [47,48]. L'acide chloraurique (HAuCl_4) peut également être envisagé pour la synthèse du polypyrrole dont la présence du contre-ion aurique a été rapportée pour sa forte contribution à faciliter le transfert d'électrons [49]. L'utilisation du nitrate d'argent peut, en théorie, séduire par la présence de particules d'argent comme contre-ions, malheureusement, la qualité des chaînes de PPy engendrée n'est pas suffisamment bonne pour obtenir une conductivité intéressante [50,51]. De son côté, le dichromate de potassium (PDC) est aussi employé comme oxydant. Le chrome se présentant sous sa forme oxydée Cr (VI) est cancérigène, mutagène et 500 fois plus toxique que le Cr (III). Ce métal lourd doit par conséquent être manié avec énormément de précautions et le relargage doit se faire de façon contrôlée dans des récipients prévus à cet effet [52,53].

Une étude comparative a été menée sur la synthèse du polypyrrole en présence de persulfate d'ammonium (APS), FeCl_3 et de PDC [54] comme oxydant pour la polymérisation chimique. Les produits obtenus possèdent une morphologie de surface différente les unes des autres en fonction de l'oxydant employé, ce qui aura une influence

sur les caractéristiques du polymère conducteur (Figure 2.9). La structure hautement poreuse des nanoparticules (30 à 50 nm de diamètre) obtenue avec l'oxydant PDC, est recherchée pour des applications de type super-condensateurs. Ce réseau mésoporeux de nanoparticules fournit des voies peu résistantes qui permettent d'améliorer le transport de charges et la capacité de puissance, tout en alliant une capacité de charge-décharge élevée.

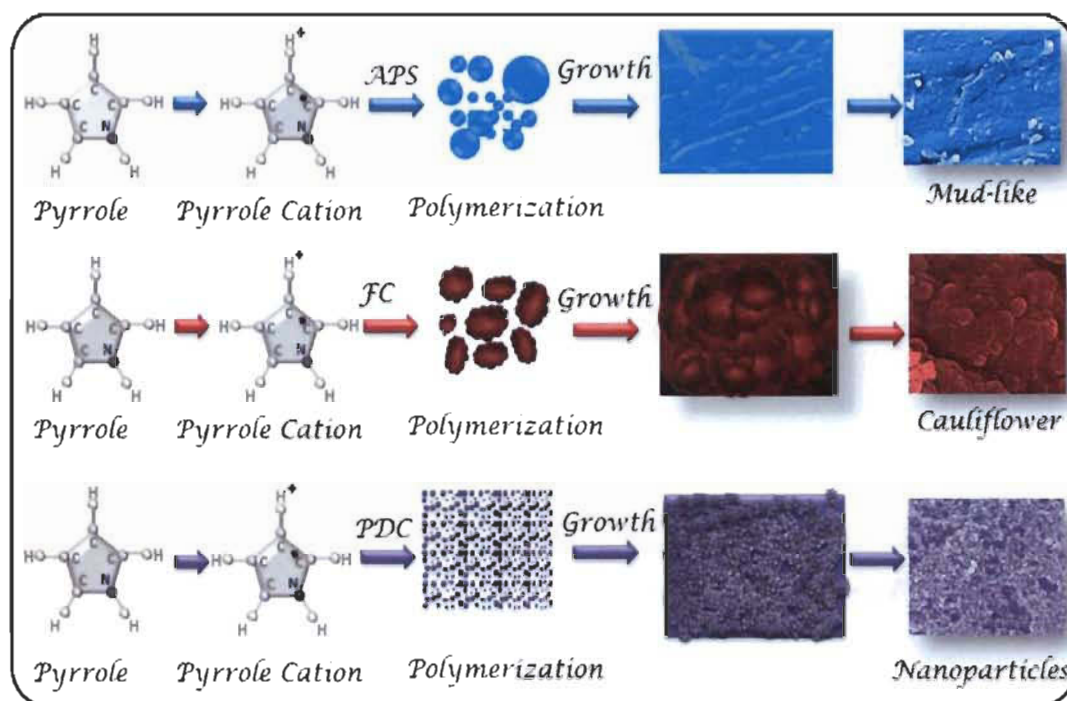


Figure 2.9 Morphologie des nanostructures de PPy en fonction de différents oxydants [54]

- **Le dopant**

Le dopant est caractérisé par l'anion qui résulte de l'oxydant utilisé lors de la polymérisation. Le choix de celui-ci est assez important, car il aura une influence sur la capacité électrique et la stabilité des chaînes de polypyrrole. Des études montrent que les propriétés électrochimiques de ces polymères dépendent de la taille et de la mobilité des dopants anioniques. Il a ainsi été démontré que l'utilisation de films dopés avec l'ion chlorure conduit à des capacités spécifiques plus élevées (jusqu'à 270 Farad/gramme) en comparaison avec des films dopés avec le p-toluènesulfonate [55,56].

- ***Durée de polymérisation et température***

Le temps de polymérisation est un facteur important quant à la conductivité de notre polymère. Des temps compris entre 20 minutes et 2 heures favoriseront la conductivité aux dépens du rendement [57]. Des temps trop importants auront tendance à diminuer la conductivité, comme ont pu l'expliquer Rapi *et al.* [58], par la copolymérisation d'un produit secondaire, la 2,5-bis(2-pyrrolyl)pyrrolidine. Ce monomère engendre une diminution de la longueur de conjugaison dans les chaînes de polypyrrole, et donc une décroissance de conductivité.

La conductivité du polypyrrole augmente à mesure que la température de polymérisation est réduite. En effet, l'obtention du polypyrrole se fait en règle générale à température ambiante, mais on retrouve de plus en plus d'études faites à 4°C [41,57,59] du fait de l'obtention d'une meilleure conductivité. Des températures plus faibles lors de la synthèse du polypyrrole ont démontré des longueurs de conjugaison plus importantes, une structure plus ordonnée et moins de défauts structuraux ce qui conduit à une conductivité plus importante [60].

2.1.2.3 Propriétés

Contrairement à la polymérisation électrochimique, la synthèse chimique ne permet pas de contrôler les propriétés physico-chimiques qui en résultent ainsi que les réactions secondaires. Ces dernières cassent la conjugaison électronique par la formation d'enchaînements α - β ou β - β , réduisant considérablement la conductivité. Des études sur des dérivés du polypyrrole ont mis en évidence qu'en bloquant les positions 3 et 4 du noyau de pyrrole, on éliminait ces réactions secondaires de ces sites, mais la conductivité en est légèrement réduite [61]. À contrario, en bloquant les positions 2 et 5, la polymérisation ne peut pas se faire. Une conductivité plus élevée dans le cas des poly 3,4-diméthoxypyrrole peut être obtenue. Les pyrroles N-substitués ont tendance, pour leur part, à induire une torsion par rapport au cycle pyrrole adjacent, ce qui limite la longueur de conjugaison et donc la conductivité [41].

Il a aussi été démontré que les polymères conducteurs avaient une forte réactivité à l'oxygène, ce qui avait tendance à réduire la conductivité [41,62]. Ce phénomène de suroxydation de la chaîne de PPy peut être annulé par l'exclusion de l'oxygène avec de l'azote, ou par l'encapsulation du polymère dans un revêtement protecteur. Ce processus se produisant également au cours du vieillissement du polymère conducteur peut être limité par un stockage sous atmosphère inerte.

Autre fait important sur le polypyrrole, celui-ci n'est pas soluble dans les solvants organiques, c'est pourquoi la détermination des propriétés moléculaires telles que le degré de polymérisation ou encore la masse moléculaire moyenne sont extrêmement complexes. Aucune technique actuelle permettant la détermination de ces paramètres comme la chromatographie par exclusion stérique n'est utilisable.

Ce polymère présente également une résistance thermique intéressante, pouvant atteindre plus de 200 °C, ce qui s'avère être un atout indéniable lorsqu'il est utilisé dans des composites puisqu'en plus de supporter de hautes températures, il peut conférer une protection thermique au substrat qui l'accompagne [62]. En revanche, le polypyrrole est connu pour ses mauvaises propriétés mécaniques à cause du manque de cohésion entre ses chaînes. Ces propriétés mécaniques et thermiques sont, contrairement aux propriétés électriques, moins dépendantes des conditions de synthèse.

Le polypyrrole a aussi démontré des propriétés antioxydants fort intéressantes grâce à sa faculté à piéger les radicaux libres [63]. Bien que son activité s'effectue majoritairement dans la première demi-heure de contact, il va continuer à piéger des radicaux pendant plus de 24 heures.

Enfin, une des propriétés les moins explorées du polypyrrole est son caractère antibactérien [64,65]. Longtemps méconnu du domaine scientifique, cet aspect attire de plus en plus de recherches. De nombreux travaux ont ainsi mis en évidence la capacité des particules de polypyrrole à tuer des bactéries Gram positifs et Gram négatifs, par des interactions électrostatiques avec les membranes bactériennes entraînant ainsi la mort de celles-ci [66]. Ces propriétés sont accrues lorsqu'il est couplé avec des particules d'argent comme le nitrate d'argent [51].

2.1.2.4 Cytotoxicité du polypyrrole

Le polypyrrole, connu en tant que matériau biocompatible [67,68], est utilisé dans certaines applications biomédicales et semble être très prometteur dans le domaine des biotechnologies avancées. Dans cette voie, les plus prometteurs sont des nanocomposites appropriés pour les biocapteurs de glucose, qui pourraient potentiellement être implantés directement dans le corps humain. L'impact de différentes concentrations de nanoparticules PPy sur des fibroblastes embryonnaires primaires de souris (MEF), la lignée cellulaire d'hépatome de souris (MH-22A) et sur la lignée cellulaire de lymphocytes T Jurkat humaine a été étudié [69]. Les résultats obtenus ont montré que les nanoparticules PPy à de faibles concentrations sont biocompatibles, tandis qu'à des concentrations élevées, elles deviennent cytotoxiques pour les lymphocytes T, les cellules MEF et MH-22A. Il a été constaté que cet effet cytotoxique est dose-dépendant. Ces nanoparticules affectent négativement la viabilité et la prolifération cellulaire et cet effet est directement dépendant de la concentration des nanoparticules. Mais des concentrations de PPy inférieures à 9.7 µg/mL n'ont pas d'effet sur la viabilité et la prolifération cellulaire. Une étude complémentaire a même confirmé que la prolifération cellulaire sur un substrat de PPy était possible sans être significativement affectée [70]. Enfin, une dernière étude qui a démontré la biocompatibilité, a proposé le PPy comme matériau candidat afin de combler le fossé des nerfs périphériques endommagés [71].

2.1.2.5 Applications

Comme mentionné plus tôt, les travaux relatifs à l'utilisation du polypyrrole sont nombreux, notamment dans l'utilisation des composites en raison de ses propriétés inhérentes comme sa stabilité chimique élevée, son comportement d'échange d'ions, son comportement thermique et sa bonne conductivité. On retrouve ainsi ce polymère dans des applications relativement diverses comme les batteries au lithium [72,73], les supercondensateur [74,75], les capteurs [76,77], les membranes de séparation [78], les composites dans le domaine des textiles [79], ou encore dans les biotechnologies [53].

- *Capteurs et biocapteurs*

Parmi ces nombreuses applications, les biocapteurs s'imposent de plus en plus sur le marché. L'utilisation grandissante de films polymères conducteurs dans ce domaine s'explique par leur capacité à augmenter la sensibilité et la rapidité des électrodes. Leur capacité à passer d'un état oxydé à un état réduit et inversement sous l'application d'un potentiel donné permet la rétention de biomolécules telles que les enzymes [80,81]. De plus, la présence du groupe amine (-NH-) sur le cycle pyrrole favorise la détection des biomolécules [82].

En 2013, une équipe de chercheurs du Massachusetts Institute of Technology a mis au point un film polymère capable de générer de l'énergie à partir de vapeur d'eau. Ce film composé de polypyrrole et de polyol-borate, change de forme après absorption de petites quantités d'eau sous forme de vapeur. Un composite envisagé comme capteurs environnementaux dans un premier temps, mais qui à l'avenir pourrait actionner le mouvement de bras robotiques. [83]

Son utilisation en tant que capteur de gaz est également très répandue puisque contrairement aux capteurs de gaz plus classiques à base d'oxyde métallique, ce capteur fonctionne à température ambiante [84,85]. Il a ainsi démontré une excellente sensibilité à l'oxygène et au dioxyde de carbone [86]. Même si sa structure lui permet d'établir des interactions spécifiques avec des molécules cibles de son environnement, les mécanismes d'interactions ne sont pas toujours expliqués. Toutefois, la qualité oxydante ou réductrice du gaz joue un rôle primordial dans la réponse du polymère puisque ces gaz vont engendrer des changements de propriétés physiques (résistance, aspect...).

L'utilisation des polymères conducteurs et notamment du polypyrrole est également employée en chimie analytique pour la détection d'ions ou de molécules en solution comme des polluants toxiques tels que le chromate (VI) présent dans l'eau [87]. Le mécanisme d'adsorption du Cr (VI) est régi par une interaction ionique. La capacité maximale d'adsorption relevée est 217 mg/g à pH 2.0. Cependant, la sélectivité du PPy, vis-à-vis de ces cations et anions est faible malgré la sensibilité dont il fait preuve.

- *Stockage d'énergie- électrodes pour batterie*

Aujourd'hui, il y a une énorme demande pour les batteries souples et extramince afin d'alimenter les nouvelles technologies. À cet égard, la nécessité d'un faible coût, d'une production dite écologique et recyclable, deviennent fondamentales pour une production durable des systèmes de stockage d'énergie des prochaines générations. Sur ce point, les polymères conducteurs éveillent de grands espoirs grâce à leur habileté à basculer d'un état redox à un autre. Ainsi, au cours des dernières années, les recherches ont conduit à l'élaboration de matériaux cathodiques ou anodiques pour les batteries lithium.

- Cathodes

Le dioxyde de cobalt et de lithium possèdent une structure lamellaire qui lui permet de jouer efficacement le rôle de cathode dans les accumulateurs de lithium, néanmoins il est plus toxique et plus coûteux que les oxydes d'autres métaux de transition (Mn, Ni, Fe...). Dans un souci d'amélioration, Zhang *et al.* [88] ont travaillé sur un substituant non toxique et beaucoup moins coûteux, la ferrite de lithium (LiFeO_2). Cependant, ce composé chimique possède une conductivité électrique relativement faible à cause des ions fer qui bloquent les voies de diffusion du lithium. Pour faire face à ce problème, une méthode consiste à enduire un matériau conducteur à la surface de la cathode. Les travaux de Zhang l'ont conduit à revêtir avec succès sa cathode d'une couche de polypyrrole. Les résultats indiquent un transfert d'électrons accru en raison de la bonne conductivité de la couche de PPy par rapport à l'électrode α - LiFeO_2 nue. De plus, le PPy empêche la formation de fissures dans les électrodes lors du processus charge/décharge.

De leurs côtés, Ma *et al.* [89] ont travaillé sur une cathode Li-S recouverte d'une couche de PPy afin d'améliorer sensiblement les performances électrochimiques de la batterie Li-S. Ce revêtement permet non seulement d'empêcher la redistribution de soufre pendant le processus de charge/décharge, mais aussi de réduire la polarisation de la cellule. Cela est dû au fait que les polymères conducteurs tels que la polyaniline, le polypyrrole, ou encore le polythiophène sont généralement sous forme dopée et peuvent ainsi agir comme des ponts avec des molécules anioniques. Les chaînes de polypyrrole peuvent ainsi

mieux adsorber les polysulfures de lithium qui tendent à migrer lors du processus de charge/décharge. Les polymères conducteurs, qui sont à la fois conducteur électrique et conducteur ionique, participent à réduire la résistance et à augmenter la capacité de débit de la cellule. De plus, les polymères conducteurs étant eux-mêmes électrochimiquement actifs, cela permet à la cellule d'acquérir une certaine capacité supplémentaire.

Enfin, Su *et al.* [90] ont travaillé sur la synthèse d'une cathode à base d'un dérivé PPy-ferrocène. Le ferrocène qui est un composé organométallique peut être envisagé comme une électrode standard en raison de sa stabilité dans l'air, d'une excellente réponse électrochimique et de bonnes propriétés redox [91]. De récents travaux portant sur des cathodes pour les batteries lithium-ion organiques en présence de groupements ferrocène, sont assez prometteurs, car elles permettraient d'obtenir une densité de puissance élevée et une tension stable ($\sim 3,4$ V). Cette structure ouverte PPy-ferrocène présente une morphologie assez poreuse qui est favorable au contact entre l'électrode et l'électrolyte. Plus la surface d'échange entre les deux sera importante et plus les propriétés électrochimiques s'en verront améliorées. Ce copolymère de PPy modifié ferrocène, est principalement utilisé comme revêtement pour améliorer la capacité des batteries LiFePO_4 .

- Anodes

Besenhard *et al.* [92] ont évalué différents alliages de lithium comme matériaux d'anode pour les batteries lithium-ion. Cependant, bon nombre de ces alliages sont fragiles, et donc, se détériorent facilement lors du changement de volume engendré par le processus de charge/décharge des réactions. Il en résulte une perte de connectivité entre les particules provoquant ainsi une mauvaise répétition des cycles de charge/décharge. Pour pallier ce phénomène, des études ont conduit à la dispersion de particules fines de silicium dans une matrice conductrice, car le Silicium (Si) possède une grande capacité d'absorption du lithium. Ainsi, Guo *et al.* [93] ont étudié attentivement l'insertion de Si dans une matrice de PPy dans le but d'améliorer les propriétés électrochimiques des anodes de silicium. Ils ont ainsi pu mettre en avant une diminution de la perte initiale de capacité irréversible de l'anode de silicium. Le composite contenant 50% en poids de

silicium obtenu présente une bonne réversibilité et une meilleure durée de vie que le silicium seul. Le vaste réseau du PPy est un environnement propice pour amortir la variation de volume associée au phénomène de charge/décharge. Cependant, les capacités du composite restent dépendantes de la quantité de silicium ajoutée.

Le cuprospinel (CuFe_2O_4) était, lui, considéré comme le matériau d'avenir des anodes en raison de son faible coût et de sa forte abondance. Malheureusement, comme bien d'autres métaux de transition, sa variation de volume lors de la décharge-charge a entravé ses applications dans les batteries. Cependant, des travaux portant sur le revêtement d'une couche conductrice sur CuFe_2O_4 ont démontré une certaine amélioration de leurs propriétés électrochimiques [94]. Dans cette voie, le revêtement de surface par une couche de PPy a conduit à améliorer la capacité de cycle, ainsi que la stabilité de la structure des métaux de transition comme le Fe_2O_3 .

De leur côté, Xu *et al.* [95] ont travaillé sur un composite CuFe_2O_4 / PPy obtenu par pulvérisation électrostatique et dont la capacité réversible s'élevait à 640.7 mAh/g après 60 cycles, soit une amélioration de 50% par rapport à la même électrode sans PPy. Ces résultats encourageants proviennent d'une diminution de la résistance au transfert de charge due à la conductivité électronique relativement élevée du polypyrrole.

- ***Protection contre la corrosion***

Les matériaux de protection couramment utilisés présentent souvent des risques toxiques pour l'environnement, c'est pour cette raison que le revêtement de métaux actifs par des polymères conducteurs s'avère attrayant [96,97]. Ces propriétés anticorrosion sont dues à un potentiel standard de réduction moins négatif que celui des métaux habituellement protégés de la corrosion. La présence du polymère à la surface du métal joue également le rôle de barrière contre les effets de l'environnement même si cette protection diminue au cours du temps.

2.1.3 La cellulose matériau de l'avenir

2.1.3.1 Description générale

Considérée comme une ressource inépuisable de par son caractère renouvelable, l'engouement pour la cellulose ne cesse d'augmenter dans un contexte planétaire qui vise à réduire la dépendance aux matières fossiles. Principal constituant de la paroi cellulaire des végétaux, comme le bois, le coton, le lin ou encore le chanvre, ce polymère du glucose, de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 10 000), est la molécule organique la plus abondante sur terre. Elle est également présente chez certaines algues et bactéries et uniquement dans la famille des tuniciers pour le règne animal. Elle n'est cependant pas digérée par l'homme, mais est utile au bon fonctionnement des intestins sous forme de fibres végétales.

La cellulose possède une structure qui évolue de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique (Figure 2.10). Composées exclusivement d'un enchaînement d'unités D-anhydroglucopyranose reliées entre elles par des liaisons O-glycosidiques β -(1→4), les fibres de cellulose sont agencées en microfibrilles, elles-mêmes agencées en fibrilles élémentaires. Ces fibrilles élémentaires formées au cours de la biosynthèse sont constituées de régions cristallines où les chaînes de cellulose sont disposées de façon hautement ordonnée et de régions amorphes où les chaînes sont en désordre [98]. Le rapport zones amorphes et zones cristallines, qui varie d'une essence à l'autre, influence directement sur ses propriétés physiques et chimiques de la cellulose.

L'arrangement parallèle ou antiparallèle des chaînes à l'intérieur du cristal de cellulose est permis grâce à la polarité des chaînes de cellulose [99]. Cet assemblage est stabilisé latéralement par un vaste réseau de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires ainsi que par des liaisons de Van der Waals [99,100], grâce à la présence de deux groupements hydroxyles secondaires en C2 et C3 et d'un groupement hydroxyle primaire en C6 sur les monomères de glucose, qui joue ainsi un rôle majeur dans les propriétés physiques de la cellulose [101]. En interagissant sur ces liaisons hydrogène par différents procédés, il est possible d'obtenir des microfibrilles de cellulose (MFC) et des nanofibrilles de celluloses (NFC) qui sont recherchées pour leurs propriétés.

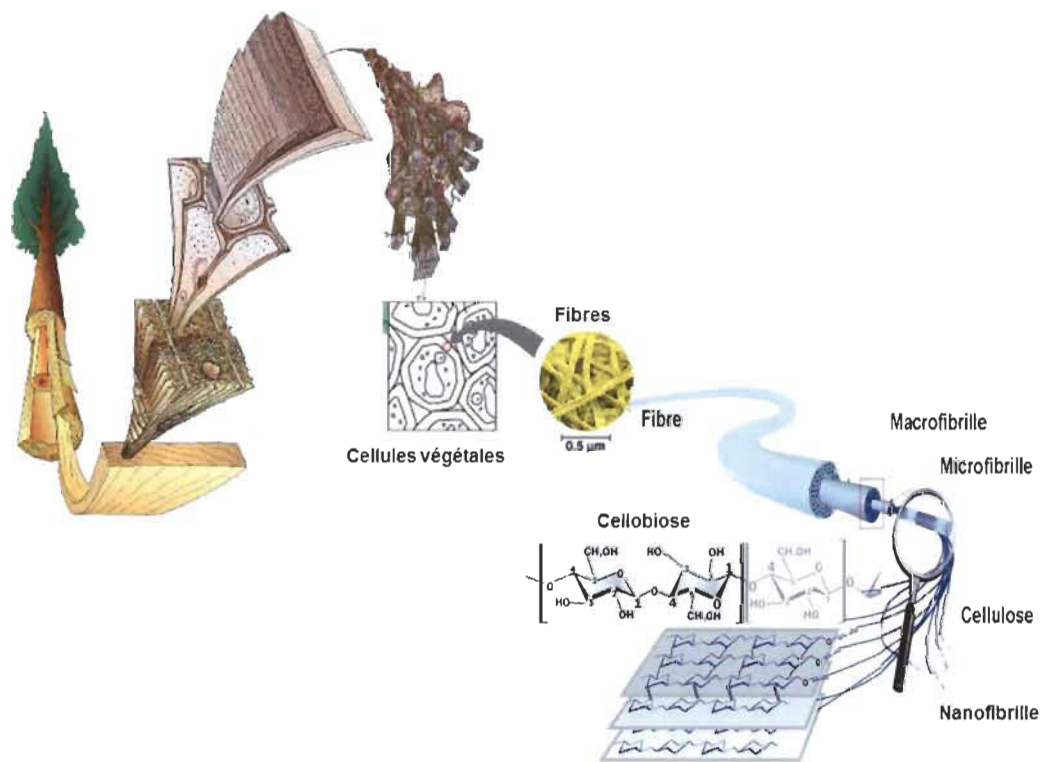


Figure 2.10 Structure d'une fibre de cellulose, adapté de Bras [102]

Ces fibrilles élémentaires (aussi connu sous le nom de nanofibrilles de cellulose) sont d'environ 2 à 20 nm de diamètre, de quelques micromètres de longueur et se composent d'environ 30 à 100 chaînes de cellulose agrégées entre elles [98]. L'unité de répétition constituée de deux motifs de glucose disposés à 180 ° l'un par rapport à l'autre, le cellobiose (Figure 2.11), confère un caractère linéaire aux chaînes de cellulose.

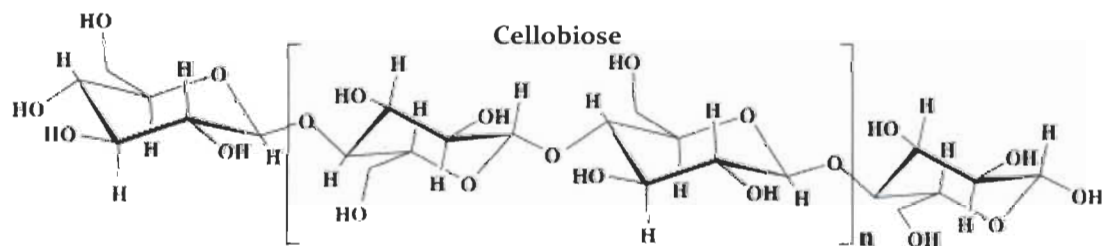


Figure 2.11 Structure de la cellulose

2.1.3.2 Les déclinaisons de la cellulose

Pour bien comprendre les nuances qui existent entre les différents types de fibres de cellulose, il est important d'assimiler correctement leur nomenclature, qui est souvent mal définie dans la littérature. Nous exposerons dans cette section, les différentes appellations connues de la cellulose qui découlent de leur morphologie ou de leur origine afin d'éviter les confusions. Les procédés utilisés dans l'obtention de ces matériaux sont d'une importance capitale puisqu'ils agissent directement sur la taille des fibres. Ces procédés seront également présentés dans cette section.

- ***Filaments de cellulose (FC)***

Les filaments de cellulose sont très peu décrits dans la littérature et pour avoir une idée plus précise de ce matériau, il faut se pencher sur les brevets de Hua *et al.* [103,104], qui décrivent un produit dont le ratio longueur/largeur des fibres se situe entre 200 et 5000. Cette importante distribution de taille provient essentiellement de la largeur des fibres pouvant aller de l'échelle nanométrique (80-300 nm) à micrométrique, alors que la longueur de ces fibres est de l'ordre du millimètre. Elles s'obtiennent par un traitement mécanique qui cisaille les fibres, sans aucun traitement chimique. Cela permet de conserver la majorité des parties amorphes et cristallines de la cellulose. Contrairement aux traitements mécaniques habituels, celui-ci repose sur l'utilisation d'une plus faible énergie spécifique couplée à un plus grand nombre de passages des fibres dans le raffineur.

- ***Microfibrilles de cellulose (MFC)***

Les MFCs sont des microfibrilles de cellulose plus ou moins individualisées, possédant une largeur allant de 10 à 100 nm et une longueur de l'ordre de quelques microns [105]. Les premières microfibrilles de cellulose ont été obtenues par Herrick *et al.* [106] ainsi que par Tubark *et al.* [107] en 1983, via un traitement mécanique consistant à désintégrer des cellules de bois. Bien qu'elles soient principalement extraites du bois et notamment de pâte chimique blanchie, elles peuvent être produites à partir d'algues, de tuniciers, ou encore de bactéries.

Afin d'obtenir une suspension de microfibrilles, il est nécessaire d'éclater les fibres en détruisant les liaisons hydrogène qui maintiennent les microfibrilles entre elles (~20 MJ/kg.mol). Pour cela, un traitement mécanique très intense est couramment employé et permet d'extraire les microfibrilles par un effet de cisaillement longitudinal. Toutefois, plusieurs passes sont nécessaires afin d'obtenir un matériau de taille uniforme. Les principales difficultés de ce traitement sont de ne pas détruire la fibre en longueur ainsi que les coûts importants engendrés par celui-ci. Pour limiter ces inconvénients, différents traitements connexes peuvent être mis en place, comme des prétraitements chimiques (alcalin, TEMPO) ou enzymatiques, une homogénéisation à haute pression, un raffinage ou encore un cryobroyage, plus connu sous le nom anglophone de «cryocrushing» [108,109].

- ***Micro-nanofibrilles de cellulose (MNFC)***

La séparation entre les microfibrilles et les nanofibrilles de cellulose est étroite et ne se distingue que de quelques dizaines de nanomètres. Des études ont ainsi démontré que dans la majorité des cas, il était impossible d'avoir exclusivement un seul type de fibre. Et comme évoqué précédemment, lors de la production de MFC, il est difficile d'obtenir un matériau homogène sans nécessiter plusieurs passes. Cela n'est pas sans conséquence puisque ce traitement mécanique plus prononcé tend à défibriller les microfibrilles en nanofibrilles sous l'effet de cisaillement. Bien que la proportion des microfibrilles reste la principale composante, la présence des nanofibrilles augmente avec l'intensité du traitement mécanique. Le choix du matériel cellulosique utilisé a aussi son influence sur les différentes proportions de chacune des fibres. Cela aura un impact direct sur les propriétés mécaniques et optiques des MFC, qui seront améliorées par la présence de nanofibrilles.

- ***Cellulose nanocristalline (CNC)***

Les CNC plus connus sous le nom de cellulose nanocristalline ou encore nanocristaux de cellulose, ne sont qu'une partie infime des fibres élémentaires, puisqu'il s'agit uniquement de la partie cristalline. Cette partie très ordonnée de la fibre est beaucoup moins sensible aux attaques chimiques ou enzymatiques que la partie amorphe.

L'hydrolyse de cette zone amorphe permet ainsi de réduire les fibrilles en bâtonnets nanométriques de quelques nanomètres de large et d'une longueur pouvant atteindre le micromètre. Toutefois, ces dimensions peuvent varier en fonction de la source du matériel cellulosique (coton, chanvre, lin, bois, betteraves sucrières) [110] et du traitement employé.

Le traitement le plus communément employé est l'hydrolyse acide, bien que l'hydrolyse enzymatique soit possible. La nature de l'acide utilisé est prépondérante puisque dans le cas de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique, ces agents hydrolysants réagissent avec les groupements hydroxyles pour former en surface des esters de sulfate ou phosphoriques [111,112]. Ces réactions secondaires favorisent la dispersion spontanée des CNC dans de l'eau grâce à une modification chimique de surface des nanocristaux. L'incorporation de groupement sulfoniques ou phosphoriques chargés négativement facilitent la dispersion, ce qui n'est pas le cas lorsque l'acide chlorhydrique est utilisé, puisqu'il n'y a pas de modification de la chimie de surface des nanocristaux.

Enfin, ces nanocristaux, qui présentent des propriétés intéressantes (optiques, mécaniques), ont des applications potentielles dans de très nombreux domaines comme les composites ou encore les biotechnologies.

- *Nanofibrilles de cellulose (NFC)*

Les nanofibrilles de cellulose, communément appelées «nanocelluloses» par abus de langage, correspondent à de la cellulose à l'échelle infiniment petit, de l'ordre de 4-20 nm de largeur pour 500-2000 nm de longueur [113]. Contrairement aux CNC, elles présentent l'enchaînement zones amorphes et cristallines (Figure 2.12), ce qui leur confère d'excellentes propriétés physico-chimiques [114]. Là encore, les traitements mécaniques sont les principales méthodes employées, mais posent le problème de la consommation d'énergie. D'autres approches, notamment chimiques sont employées comme l'oxydation TEMPO afin de réduire les coûts en énergie, mais cela affecte la chimie de surface des fibrilles [115,116]. Un prétraitement enzymatique permet de réduire la consommation d'énergie en dégradant la lignine, les hémicelluloses et les pectines encore présentes [117].

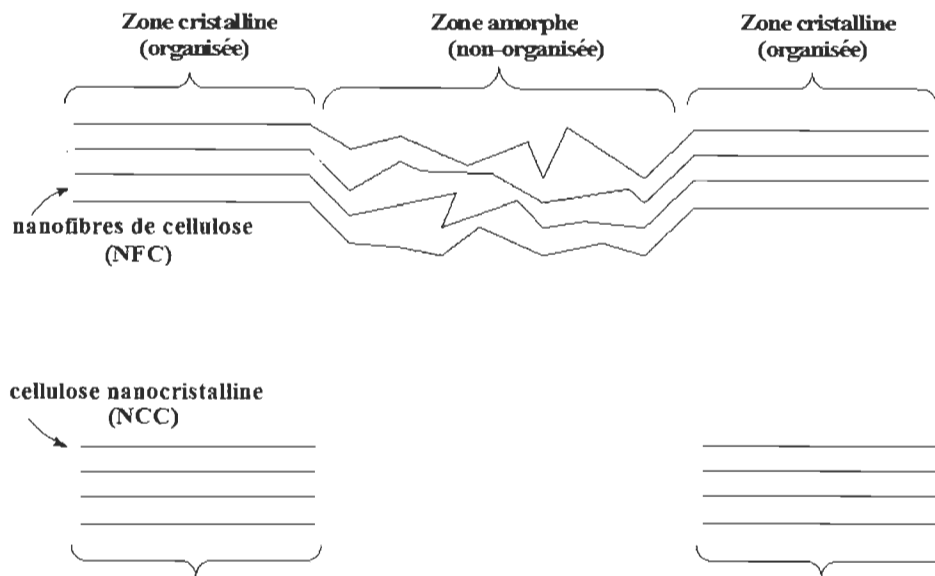


Figure 2.12 Représentation des NFC et CNC

- *Nanofibres de cellulose oxydée par réaction au TEMPO – (TOCN)*

Tel qu'évoqué précédemment, les nanofibrilles peuvent être obtenues par une oxydation sélective des fibres cellulosiques, via une réaction avec le (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxyl aussi connu sous le nom de TEMPO [115,118,119].

Cette réaction permet d'oxyder les hydroxyles de la cellulose en groupements aldéhydes, puis en carboxyles sans affecter le caractère cristallin et amorphe de la fibrille (Figure 2.13) [115]. Elle s'effectue principalement sur les alcools primaires qui sont plus facilement accessibles. Les conditions basiques de la réaction conduisent à la formation de carboxyles chargés négativement qui vont entraîner une répulsion des charges et ainsi faciliter la séparation des fibrilles.

Un traitement mécanique est nécessaire par la suite pour obtenir des nanofibrilles fonctionnalisées. Ces nanofibres de cellulose TEMPO oxydée présentent l'avantage d'être moins coûteuses en énergie lors de la production et surtout d'être beaucoup plus réactives que les NFC ou CNC. Toutefois, il est important de noter que dans la littérature, leur nomenclature est assez mal définie, et qu'elles sont couramment employées sous l'appellation NFC. Nous utiliserons ces nanofibres oxydées tout au long de ce projet de thèse.

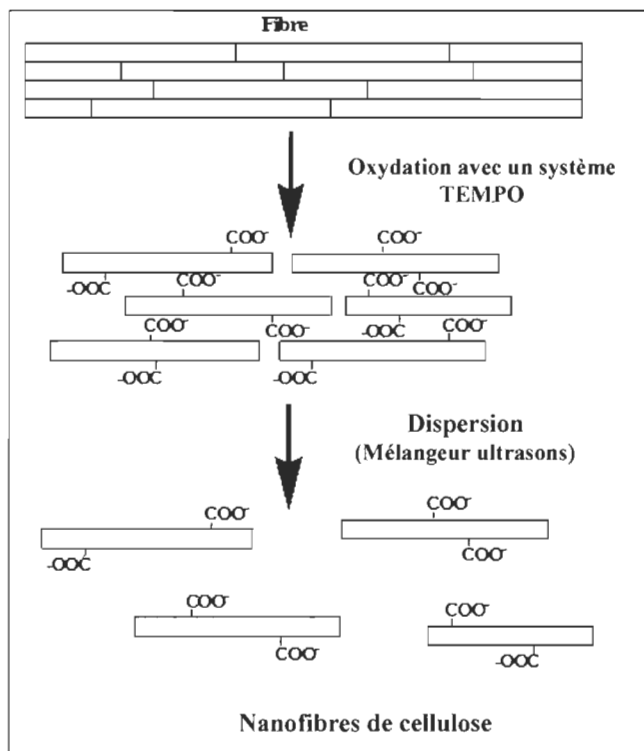


Figure 2.13 Fabrication de nanofibres de cellulose à partir d'une oxydation au TEMPO

- **Cellulose Bactérienne (CB)**

La cellulose n'est pas exclusive aux végétaux bien qu'ils en soient la principale source d'approvisionnement pour les besoins de l'homme. Ainsi, il est possible d'obtenir des nanofibrilles de cellulose très proche de la cellulose végétale, à partir de bactéries. En effet, de la cellulose bactérienne peut être produite en tant que métabolite extracellulaire par des bactéries appartenant aux genres *Acétobacter*, *Agrobacterium*, *Aerobacter*, *Azotobacter*, *Rhizobium*, *Salmonella*, *Escherichia*, *Pseudomonas* et bien d'autres [98]. Toutefois, le producteur le plus efficace de la cellulose bactérienne est *Acétobacter xylinum* qui génère des rubans de cellulose cristalline à l'échelle nanométrique (3-4 nm d'épaisseur, 70-130 nm de largeur, 1-20 μm de long). La cellulose récupérée nécessite ensuite une purification à l'acide acétique, suivi d'une neutralisation à la soude et d'un lavage. De plus, la CB est considérée comme plus pure puisqu'elle ne possède ni lignine, ni pectine, ni hémicelluloses. Cependant, le rendement de la synthèse n'est que de 40 %, mais peut être amélioré en présence de mannitol et d'arabitol dans le milieu nutritif, qui

produit respectivement 3,8 à 6,2 fois plus de cellulose que le glucose. L'autre frein à une utilisation industrielle de la CB est le coût très élevé d'une telle culture par rapport aux rendements atteints [120]. Le Tableau 2.1 résume les différents types de fibrilles, leurs sources, ainsi que le traitement utilisé pour les extraire.

Tableau 2.1 : Caractéristiques des fibres de cellulose selon la méthode de fabrication et la source [121]

<i>Méthode de fabrication</i>	Type	Source	Longueur (nm)	Largeur (nm)
Chimique	CNC		50-500 nm	3-5 nm
	Nanosphère	Végétaux	80 (diamètre)	80 (diamètre)
	TOCN		200 à microns	3-4 nm
Chimique + mécanique	CNC		200 à microns	3-5 nm
	NFC	Végétaux	200 à microns	5-10 nm
	TOCN		> 100 nm	3-4 nm
Procédé Mécanique	FC		65-900 microns	30-500 nm
	MFC	Végétaux	0.5-10 microns	10-100 nm
	NFC		200 à microns	4-20 nm
	CNC		100-300 nm	5-40 nm
Bioprocédé	CB	Bactéries	0.1-20 microns	6-130 nm
	NFC	Algues	> 1 micron	20-30 nm
	NFC	Tuniciers	0.1-4 microns	20 nm
Traitement enzymatique	NFC		200-4000 nm	10-50 nm
	CNC	Végétaux	100-300 nm	

2.1.3.3 Procédés d'obtention des nanocelluloses

Comme énoncé précédemment, il existe plusieurs méthodes d'extraction pour obtenir les nanocelluloses (CNC, NFC, TOCN...). Dans cette section, nous aborderons une liste non exhaustive des procédés qu'il est possible de rencontrer dans la littérature, et nous finirons par un schéma récapitulatif de ces méthodes (Figure 2.17).

- ***Raffinage***

Dans l'industrie papetière, le terme raffinage est communément employé pour décrire un traitement mécanique des fibres. Celui-ci s'effectue sur une suspension de pâte à 4-6 % via un raffineur conique ou à disques [122]. Cela permet d'augmenter le potentiel de liaisons en rendant les fibres plus flexibles tout en relâchant les microfibrilles en surface de la pâte. Ce processus simple permet de décomposer la structure de la paroi cellulaire par des forces de cisaillement, mais dans le même temps, ces forces peuvent endommager les fibrilles [98,123]. Ce procédé est communément employé pour la production de MFC ou de NFC, mais est très énergivore.

- ***Homogénéisation à haute pression***

Ce procédé repose sur le passage de suspensions diluées de cellulose au travers d'un ensemble de soupapes à haute pression (8000 psi) et à faible vitesse. Il en résulte des forces de cisaillement élevées qui réduisent fortement le degré de polymérisation des fibrilles [124]. En règle générale, cette méthode permet d'obtenir des fibrilles ayant un diamètre compris entre 20 et 100 nm et des longueurs de plusieurs dizaines de micromètres. Des nanofibrilles plus minces peuvent être obtenues en utilisant l'homogénéisation sous haute pression combinée à d'autres procédés [122]. De leur côté, Nakagaito et Yano [125] ont réalisé un traitement impliquant le passage d'une pâte kraft dans un raffineur (30 fois) suivi d'un passage dans un mélangeur sous haute pression pour obtenir une nanofibrillation de la pâte. Cependant, ce procédé présente des limites au vu de sa grande consommation d'énergie et des dégâts mécaniques subis par la structure cristalline des fibrilles [122].

- ***Microfluidisation***

La microfluidisation est un traitement mécanique qui produit un fort gradient de cisaillement provoquant le clivage transversal le long de l'axe longitudinal des fibres de cellulose, ce qui a pour conséquence d'endommager la structure des fibrilles. C'est un processus simple, par lequel une suspension de cellulose est pompée au travers de chambres en forme de S (Figure 2.14), à haute pression (~ 30 000 psi). La suspension passe ainsi de manière accélérée au travers de microcanaux de tailles différentes qui

génèrent d'importantes forces de cisaillement lors de la collision des flux entre eux. Ce procédé permet d'obtenir des NFC de quelques micromètres de long, pour une largeur de moins de 100 nm.



Figure 2.14 Principaux procédés employés pour les traitements mécaniques des fibres celluliques [123]

- ***Cryobroyage***

Une des méthodes développées par Chakraborty *et al.* [126] consiste à raffiner une pâte kraft sous haute intensité (125 000 rpm) puis à lui appliquer une étape de cryobroyage. Celle-ci consiste à congeler une suspension de pâte via de l'azote liquide puis à la broyer afin d'obtenir des nanofibrilles individuelles. En effet, les cristaux de glace exercent une pression sur les parois des cellules, ce qui provoque leur rupture sous l'effet du broyage. En règle générale, cette méthode permet d'obtenir des NFC d'un diamètre compris entre 30 et 80 nm [98]. Néanmoins, cette technique demande un gros apport en énergie, que ce soit pour le raffinage ou pour le cryobroyage.

- ***Haute intensité ultrasonique***

Ce traitement mécanique s'appuie sur la puissance d'oscillation des ultrasons pour isoler les NFC par des forces hydrodynamiques. Au cours du processus se forme un phénomène de cavitation ultrasonique créant des bulles de cavitation au sein de la suspension. Ces bulles microscopiques se dilatent et implosent, brisant ainsi les fibrilles de cellulose. Ce traitement nécessite un appareillage bien spécifique avec une sonde de 20-25 kHz pour un temps de traitement d'environ 30 min [98].

- ***Explosion de vapeur d'eau***

L'explosion de vapeur d'eau est un processus thermomécanique (200-270 °C) qui consiste à exposer la cellulose à une vapeur sous haute pression (14-16 bar). Celle-ci pénètre dans la biomasse par diffusion (20 secondes à 20 minutes), suivie d'une chute brutale de pression créant ainsi une explosion [127,128]. Cela génère des forces de cisaillement qui cassent les liaisons hydrogène entre les chaînes de cellulose. Ce procédé, comme l'ensemble des procédés mécaniques exige une consommation d'énergie élevée.

- ***Hydrolyse alcaline - prétraitement***

L'hydrolyse alcaline est utilisée comme prétraitement, au même titre que le blanchiment, pour éliminer la lignine, les hémicelluloses et la pectine. Pour cela, la suspension doit être trempée dans une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium pendant environ 48 heures à 30 °C. Cette extraction doit être contrôlée afin de ne pas dégrader la cellulose [129].

- ***Hydrolyse enzymatique - prétraitement***

L'hydrolyse enzymatique est généralement utilisée, comme prétraitement dans l'obtention de nanocellulose, afin de dégrader la lignine et les hémicelluloses, tout en évitant la cellulose. Pour cela, on utilise des enzymes produites par des cellobiohydrolases, qui sont les cellulases de type A. Dans le cas d'une hydrolyse des fibrilles de cellulose, on optera pour des cellulases de type B qui peuvent attaquer la partie cristalline de la cellulose tandis que les endoglucanases de type C et D, sont capables d'attaquer la partie amorphe [130]. Ces endoglucanases clivent les liaisons internes non covalentes, alors que les exoglucanases attaquent les liaisons terminales glycosidiques [131]. Néanmoins, ces méthodes sont très coûteuses en raison du processus d'isolement des enzymes et de la durée du traitement nécessaire pour réaliser l'hydrolyse avec succès.

- *Ionisation de la surface des microfibrilles - prétraitement*

Les nanofibrilles de cellulose peuvent être produites en utilisant un système d'hypochlorite de sodium, de bromure de sodium, et de TEMPO, suivi d'un traitement mécanique [115,132,133]. Toutefois, compte tenu de sa plus grande solubilité en milieu aqueux et de sa stabilité, le 4-acétamido-TEMPO est le plus souvent utilisé au détriment du TEMPO. La structure du réactif 4-acétamido-TEMPO est présentée à la Figure 2.15 ainsi que la structure du TEMPO [23].

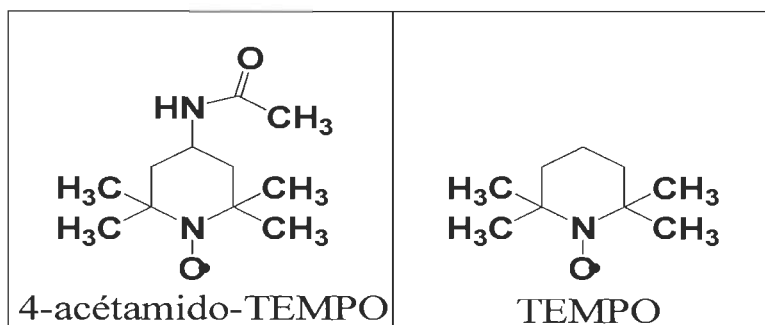


Figure 2.15 Structure du 4-acétamido-TEMPO et du TEMPO

Ce procédé d'ionisation de la surface est le plus couramment utilisé pour séparer les microfibrilles de cellulose en nanofibres de cellulose. Il dépend avant tout de la présence des zones amorphes de la cellulose, principal lieu où se forment les groupements carboxyliques sur la cellulose.

Cette oxydation sélective (Figure 2.16) des groupements hydroxyyles primaires passe par la formation d'un groupement aldéhyde lors d'un premier cycle de réaction et aboutit au 4-acétamido-TEMPO sous sa forme hydroxylamine qui va alors réagir avec l'ion oxoammonium (en milieu basique) afin de régénérer l'oxydant sous sa forme radicalaire [99,134-136]. Un nouveau cycle peut alors avoir lieu et permettre l'oxydation du groupement aldéhyde formé en groupements carboxyles. En tout état de cause, cette réaction nécessite la consommation de 2 moles de NaOCl pour former une mole d'acide carboxylique ainsi que 2 moles de NaCl tandis que les autres réactifs seront constamment régénérés. Le 4-acétamido-TEMPO est utilisé en quantité catalytique au contraire du NaOCl mis en excès [99,134,135,137,138].

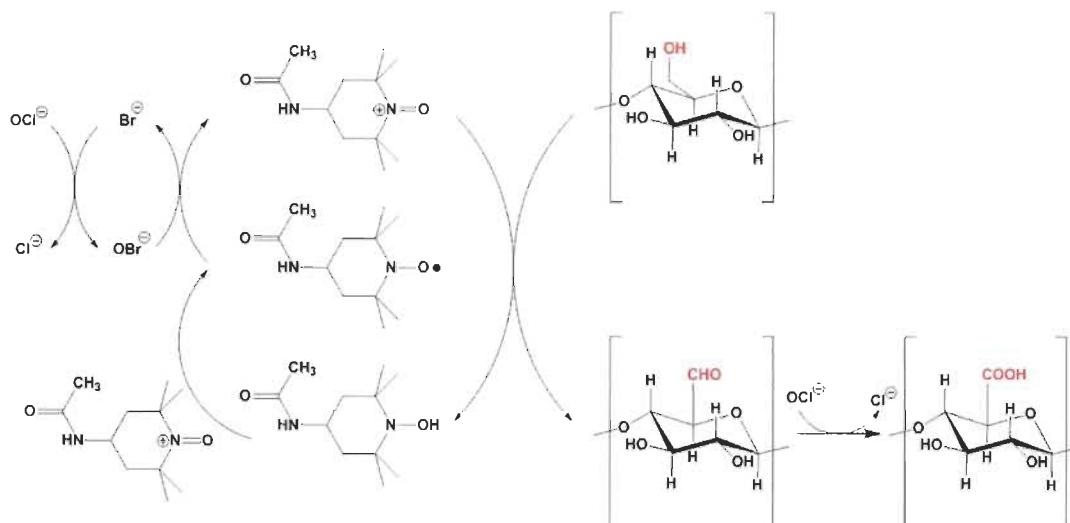


Figure 2.16 Mécanisme d'oxydation de la cellulose par le 4-acétamido-TEMPO en milieu aqueux à pH 10-11 [138]

Les microfibrilles chargées négativement, deviennent ainsi beaucoup plus faciles à séparer en utilisant un mélangeur mécanique [115,119], des ultrasons [139] ou tout simplement par agitation avec un barreau magnétique [115]. Il a été constaté que pour l'obtention des TOCN, celles-ci devaient présenter une oxydation intense afin d'obtenir un fort rendement. Saito *et al.*, ont démontré qu'un taux de 990 mmol/kg de groupements carboxylates était nécessaire pour transformer 91 % d'une pâte sulfite en nanofibres de cellulose après dispersion [115].

Toutefois, ce système peut être optimisé par l'utilisation d'ultrasons à basse fréquence, comme le montrent de récentes études qui ont mis en évidence une amélioration via un système de dispersion à haut cisaillement des nanofibres [16]. Une augmentation de 15 à 30 % des groupements carboxyliques peut être obtenue lors de l'oxydation grâce à la cavitation ultrasonore [16,139,140]. Cependant, ces essais en laboratoire n'étant pas appropriés à la production de masse, la conception d'un sonoréacteur de flux compatible avec une telle oxydation a été étudiée [15, 138]. Il a ainsi été démontré une plus importante efficacité d'oxydation du sonoréacteur à ultrasons tout en diminuant les coûts. Aujourd'hui avec l'ensemble des conditions d'oxydations optimisées, il est possible de produire grâce au sonoréacteur, jusqu'à 1 kg de TOCN par jour avec un taux de carboxylates avoisinant les 1600 mmol/kg, ce qui est une avancée

indéniable vers la production des nanofibres de celluloses à l'échelle industrielle. Cette oxydation permet également d'obtenir des rendements plus élevés que les méthodes d'hydrolyse acide et se veut plus rapide que les méthodes enzymatiques de dissolution ainsi que les bioprocédés [136].

- ***Hydrolyse acide***

L'hydrolyse acide est principalement utilisée pour l'extraction des CNC. Ce procédé consiste à soumettre le matériau cellulosique à un milieu acide fort dans des conditions de température (45 °C) et de temps contrôlés (25-45 minutes). Cela permet de dégrader les zones amorphes de la cellulose pour ne conserver que la partie cristalline. Cependant, la nature de l'acide est très importante puisqu'il peut modifier le comportement de surface des CNC. Ce qui est le cas des acides sulfurique et phosphorique qui vont former des esters à la surface des nanocristaux. Cela peut s'avérer être un avantage puisqu'ils deviennent plus réactifs que les CNC obtenus avec l'acide chlorhydrique. C'est pourquoi l'acide sulfurique est le plus largement utilisé.

- ***Les bactéries***

D'un point de vue environnemental, l'utilisation des bioprocédés pour l'obtention de nanofibrilles de cellulose apparaît comme une des méthodes les plus respectueuses. En effet, la cellulose microbienne de synthèse ne possède ni lignine ni hémicelluloses, ce qui réduit les étapes de purification. Cette synthèse est généralement engendrée par les bactéries pour se protéger de la sécheresse, des ennemis extérieurs, des UV, du manque d'oxygène et de nourriture [120].

Acétobacter xylinum s'avère être la plus efficace pour produire de la cellulose [141,142]. Pour cela, elle utilise du glucose, du glycérol ou d'autres substrats organiques présents dans son milieu et les convertit en cellulose. On retrouve généralement cette bactérie là où les sucres et les hydrates de carbone du végétal sont fermentés. Ainsi en milieu industriel, il faut veiller à l'apport en carbone (monosaccharides, disaccharides, amidon, alcools et acides organiques) et contrôler les conditions de pH (4 et 7) et de température (25 et 30 °C). Il est ainsi facile de contrôler la masse moléculaire et la

structure de la cellulose en jouant sur les conditions de culture et les substrats utilisés [143,144]. Le taux d'oxygène est très important puisqu'il permet d'augmenter la population de bactéries. Ces conditions peuvent se dérouler en milieu statique (10 à 14 jours) ou en milieu agité qui augmente la productivité de ce procédé.

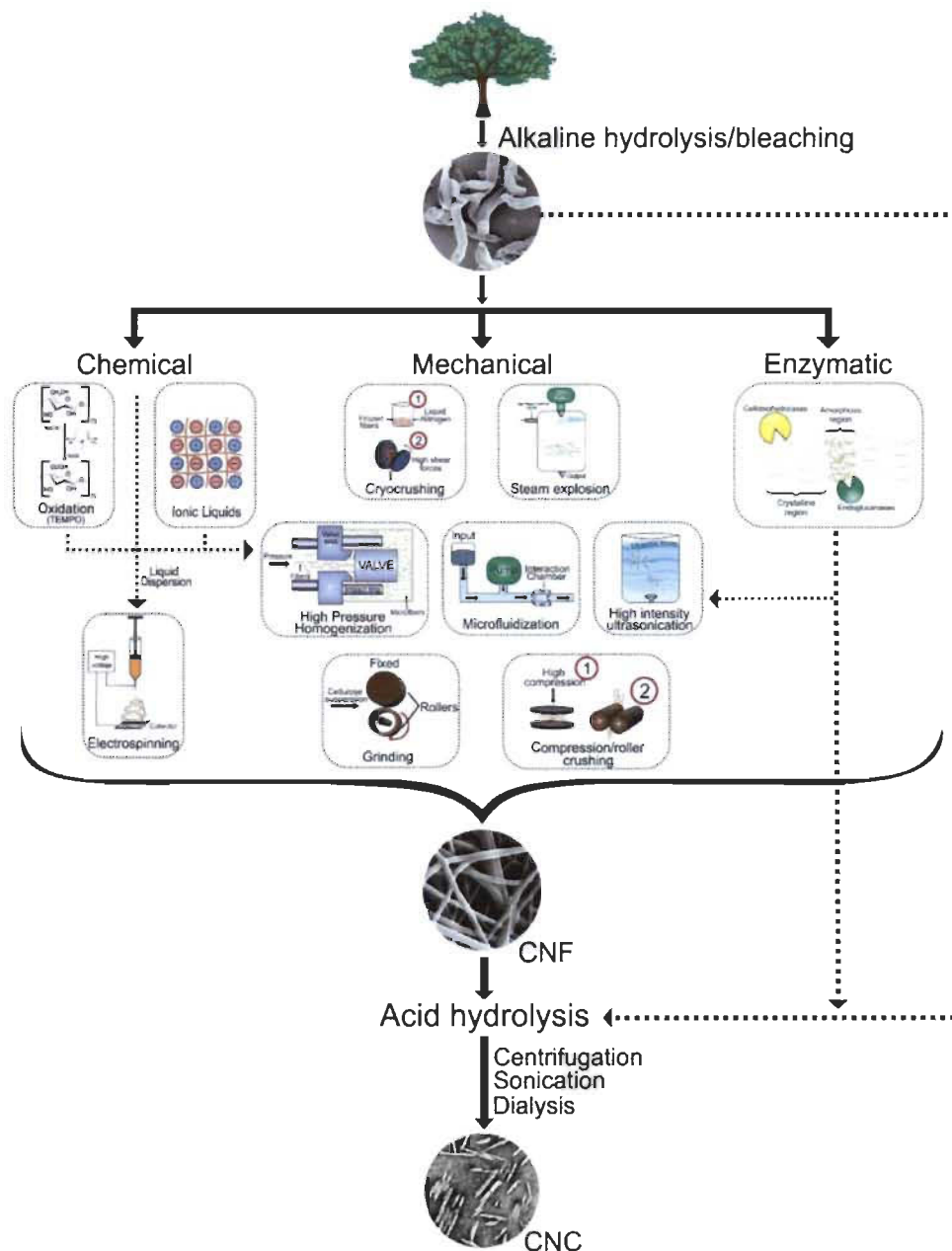


Figure 2.17 Représentation schématique des traitements d'obtention de nanofibrilles de cellulose [98]

2.1.3.4 Propriétés des nanocelluloses

- *Morphologie*

Les nanofibrilles de cellulose ont généralement des morphologies similaires. Toutefois, la source et le procédé employé vont fortement influencer sur la taille de celles-ci. On pourra ainsi différencier les CNC des NFC puisqu'elles sont constituées uniquement de région cristalline, sous la forme de bâtonnet, alors que les NFC sont de longues nanofibrilles présentant encore l'alternance région cristalline - région amorphe. Typiquement, les NFC et les CNC ont des diamètres respectifs d'environ de 3 à 100 nm et 3 et 40 nm [109,121,123]. L'utilisation d'un prétraitement comme l'oxydation TEMPO, favorise la dispersion et permet d'obtenir des diamètres de largeur plus faibles de fibres.

- *Cristallinité*

La cristallinité est fortement dépendante de la source lignocellulosique, car d'une espèce végétale à l'autre, le pourcentage cristallin qui compose la cellulose est différent en fonction des besoins de la plante. Par exemple, on retrouve une cristallinité de 54 %, 59 %, et 64 % respectivement pour la cellulose du bois, du lin et du rutabaga, soit des pourcentages relativement faibles comparés à ceux du sisal, du coton, des tiges de maïs ou des celluloses bactériennes (85.9 %, 94 %, 80.6 % et 84-89%). à contrario, pour obtenir un taux de cristallinité faible, il est préférable d'utiliser la pulpe de betterave comme source cellulosique (30-40%) [98]. Ainsi, selon le produit recherché, il est important de jouer sur la source lignocellulosique et sur le procédé (NFC ou CNC).

- *Propriétés thermiques*

Comme l'ensemble des fibres végétales, la cellulose est sensible à l'élévation de la température. À partir de 100 °C, il est possible d'observer une première perte de poids due à l'évaporation de l'humidité. Il s'en suit ensuite, entre 300-350 °C, une importante perte de poids résultant de la coupure des liaisons glycosidiques entraînant la dépolymérisation de la cellulose. Dans le cas où l'alcool primaire est modifié par une oxydation TEMPO ou une hydrolyse acide (acide sulfurique), les fibrilles vont avoir tendance à se décomposer plus rapidement (entre 200 et 300 °C) [133]. De plus, lorsque la cellulose est séchée à

100 °C, elle a tendance à brunir de façon irrémédiable, ce qui peut avoir des conséquences sur les applications recherchées.

- ***Degré de polymérisation (DP) et des propriétés mécaniques***

Le degré de polymérisation est corrélé à l'aspect des nanocelluloses. Selon l'origine du matériel cellulosique et le choix du procédé, celui-ci peut fortement varier. Pour exemple, la cellulose bactérienne à un DP allant de 2000 à 6000 contre 13 000 à 14 000 pour la cellulose végétale. Comme expliqué précédemment, les traitements et prétraitements ont tendance à réduire de manière parfois significative le DP. C'est le cas notamment de l'hydrolyse acide, pour obtenir les CNC, qui induit une rapide diminution de ce DP. Ainsi il est possible d'obtenir des DP de 250 et de 140 à 200 respectivement pour les CNC du coton et de la pâte blanchie de bois. Les NFC et TOCN, de leur côté, sont moins impactées dans la diminution du DP.

Toutefois, un DP élevé est souhaitable, car cela est en corrélation avec une plus grande résistance à la traction des nanofibrilles. Or, les nanocelluloses ont démontré de meilleures résistances à la traction que les microfibrilles alors qu'elles présentent un DP inférieur. Kumar *et al.* [145] ont ainsi rapporté un module d'élasticité de 11 GPa et une résistance à la traction 136-158 MPa pour les TOCN. Des films de NFC, obtenus à partir de la betterave à sucre, ont respectivement une résistance à la traction et un module d'élasticité de 104 MPa et 3.5 GPa, alors que la CB présente un module d'élasticité de 78 GPa [98].

- ***Propriétés optiques***

À partir des CNC, il est possible d'obtenir des films transparents et iridescents. La transparence est une fonction d'éléments de diffusion de la lumière alors que des fibrilles de tailles importantes ont tendance à disperser la lumière. C'est pour cette raison que les NFC présentent un taux de transparence supérieur à celui des MFC [145]. Besbes *et al.* [146] rapportent également que plus le degré en carboxylate est important, plus la transparence de la suspension est importante, car il conduit à une homogénéisation plus efficace des fibrilles. La haute transparence des films des NFC en fait donc un choix intéressant pour diverses applications fonctionnelles.

- ***Surface spécifique***

Les nanocelluloses sont connues pour avoir une surface spécifique élevée. En règle générale, la surface spécifique peut être de 50 à 200 m²/g, alors que Celluforce commercialise des CNC avec une surface spécifique pouvant atteindre théoriquement 550 m²/g [147]. En ce qui concerne les TOCN, leur surface spécifique est évaluée aux alentours de 130 m²/g [148].

- ***Sorption de l'eau et perméabilité***

Les NFC sont connues pour former des films plus imperméables que les MFC grâce au réseau beaucoup plus fermé qu'elles peuvent engendrer. Toutefois, quelque soit la taille des fibrilles et la densité du réseau qu'elles forment, la cellulose reste extrêmement sensible à l'eau. Cela est dû aux molécules d'eau qui sont capables de casser les liaisons hydrogène entre les fibrilles en s'y insérant. Le taux de transfert de vapeur d'eau (WVTR) des films NFC est d'environ 234 g/m².jour pour une humidité relative de 50 %. À titre de comparaison, le polyéthylène présente un WVTR de 16.8 g/m².jour à une humidité relative de 100 % [149]. Néanmoins, les films CNC peuvent fournir une meilleure protection à l'eau que les NFC puisque les régions cristallines sont moins affectées par l'eau que les régions amorphes [150].

- ***Barrière à l'oxygène***

Le taux de transmission d'oxygène des NFC à une humidité relative de 0 % est relativement faible (17-18 mL/m².jour) [145]. Ce taux de transmission est intéressant, malheureusement, il est extrêmement rare qu'un produit soit soumis à une humidité relative nulle. L'augmentation de celle-ci s'accompagne d'une importante augmentation de la perméabilité à l'oxygène (d'un facteur 100 au-delà de 50 % d'humidité) due à la perte de liaisons hydrogène entre les fibrilles [123]. Avec l'augmentation de l'humidité, des molécules d'eau diffusent au travers du réseau fibreux de cellulose et s'intercalent entre les chaînes, cassant ainsi les liaisons hydrogène [149]. Il en résulte une perte de cohésion et un relâchement du réseau qui facilite ainsi le passage de l'oxygène. Toutefois,

la perméabilité à l'eau et à l'oxygène diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du film en raison de l'absence d'interconnectivité des pores.

2.1.3.5 Quelques applications

L'insertion des nanocelluloses dans notre quotidien s'accroît continuellement depuis que les industriels ont compris le fort potentiel de celles-ci et les nombreuses applications qui peuvent en découler :

- *Application de ses propriétés optiques (Verres de lunettes, films optiques...)[151]*
- *Composites (matériaux conducteurs, revêtements...) [151,152]*
- *Applications médicales (membranes, et produits pharmaceutiques) [153]*
- *Papiers (papiers de sécurité) [154]*
- *Cosmétiques [155]*
- *Criminalistique [156]*
- *Emballages alimentaires [123,157,158]*

Ses applications diverses et variées en font un produit d'intérêt. Grâce à leurs propriétés optiques transparentes [159-162], les nanocelluloses ont pu s'inscrire dans le cheminement de fabrication de système de visionnement organique (OLED) [115,122]. Le principal intérêt est d'obtenir des matériaux à la fois résistants et transparents.

Parmi les nombreux composites dans lesquels elles sont insérées, on retrouve les matériaux conducteurs qui sont particulièrement intéressants et notamment les papiers électroniques ou les circuits flexibles [122,163]. Ces travaux les utilisent comme renfort au sein de matrice polymérique pour combler les lacunes des polymères semi-conducteurs. Elles sont également de plus en plus incorporées dans les composites automobiles afin de les rendre biofragmentables et plus écologiques.

Elles possèdent également de nombreuses applications dans le domaine médical du fait qu'elles présentent une excellente biocompatibilité [164,165]. Ainsi, elles entrent dans un champ interdisciplinaire émergent qui combine biologie, chimie, ingénierie et sciences de la vie, vers l'objectif d'une régénération des tissus [166]. Sa haute surface spécifique

et sa structure microporeuse sont des propriétés d'autant plus recherchées dans l'ingénierie tissulaire, puisqu'elles sont favorables à l'adhérence, la prolifération, la migration et la différenciation cellulaire [167]. De leur côté, Dong et Roman [168] ont démontré en 2007 la possibilité d'utiliser des agents fluorescents sur de la cellulose nanocristalline, ce qui permettrait d'attacher des unités celluliques fluorescentes sur des cellules cibles dans l'organisme afin de les identifier.

Enfin, les nanocelluloses peuvent aussi être utilisées comme additifs pour améliorer les propriétés physiques et mécaniques des papiers et cartons [152, p. 77]. Ces derniers suscitent notamment beaucoup d'intérêt pour des applications comme les emballages. De plus en plus décriés à cause de leur faible dégradabilité, les emballages issus de la pétrochimie laissent place aux emballages plus écologiques, en particulier, le domaine alimentaire qui cherche à s'appuyer sur les propriétés mécaniques, optiques et barrières des nanocelluloses [123].

2.1.3.6 Les nanocelluloses dans l'environnement

Depuis 2008, FP Innovations a mené une étude sur le caractère toxicologique de la CNC, en collaboration avec Environnement Canada et l'université d'Ottawa. Les essais ont révélé que la CNC ne présentait qu'un très faible taux de toxicité et un risque environnemental quasi nul pour ce qui a trait à la vie aquatique [169]. Des résultats confirmés par Harper *et al.* [170] qui a évalué l'impact des CNC et des TOCN sur le développement des poissons zèbre. Une très faible toxicité de ces deux matériaux en milieu aquatique, a ainsi été démontré jusqu'à 250 mg/L, contrairement aux NFC qui présentent près de 70 % de mortalité à cette concentration. Néanmoins, l'utilisation de réactif tels que le TEMPO ou encore l'hypochlorite de sodium, pour l'obtention des TOCN, présente des toxicités plus importantes avec respectivement une dose létale minimale de 2 g/kg et une dose létale 50 de 8.9 mg/kg. Toutefois, ces réactifs sont éliminés lors de l'étape de rinçage et ne se retrouvent plus dans le produit final. Cette toxicité devra être gérée lors de la fabrication des TOCN. De plus, les nanofibrilles de cellulose ne présentent aucun risque de toxicité sur la viabilité des cellules [171]. La biodégradabilité et le caractère renouvelable de la cellulose sont des atouts très avantageux par rapport à certains polymères qui sont des dérivés du pétrole [18].

2.2 Les matériaux composites

2.2.1 Généralités sur les composites

Les composites sont des matériaux qui jouissent de nos jours d'une grosse cote de popularité auprès du monde scientifique et à fortiori des industriels. Ils résultent de la combinaison d'au moins deux composants, dont les qualités respectives vont se compléter afin d'optimiser les performances globales du matériau [172]. Ils sont définis habituellement par une matrice à laquelle un renfort est ajouté. Celui-ci constitue l'armature du composite et assurera ainsi la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité), à laquelle la matrice apportera les propriétés souhaitées au composite. Pour ce faire, différents procédés de fonctionnalisation peuvent être envisagés afin de satisfaire aux multiples attentes, mais se doivent d'obéir à trois conditions (Figure 2.18) :

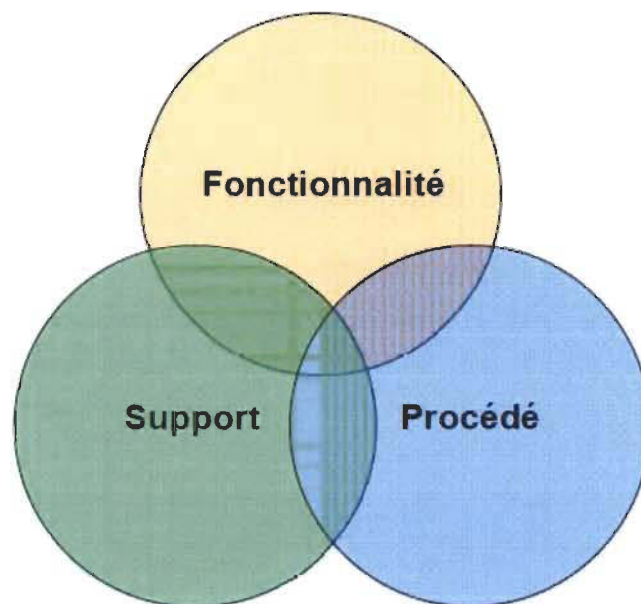


Figure 2.18 Schéma général représentant la méthode de formulation

- La fonction :

La première chose, lorsque l'on souhaite concevoir un produit, consiste à rechercher et à caractériser les fonctions du matériau pour satisfaire les besoins de son utilisateur. La conception dépendra en grande partie des fonctions recherchées.

- Le support :

Ce choix peut être la conséquence d'un support déjà choisi, auquel on souhaite ajouter une propriété physique ou une autre caractéristique. Lorsque cela n'est pas le cas, le support choisi sera celui qui sera le plus en adéquation avec le procédé mis en place.

- Le procédé :

C'est la façon par laquelle le produit sera conçu. De nos jours, il doit répondre, en plus, à des questions de coût, de production et à des contraintes environnementales qui deviennent de plus en plus strictes.

Il est possible d'imposer une de ces conditions par rapport aux autres, mais cela risque d'avoir une incidence sur le choix des autres et sur les caractéristiques du produit final. Qui plus est, la présence de défauts due à des régions plus ou moins riches en renfort, conduit souvent à une rupture précoce des matériaux. L'utilisation de renforts a montré ses limites, à savoir sa dispersion au sein de la matrice qui est un problème récurrent. Sans une bonne dispersion du renfort (Figure 2.19), il y aura formation d'agrégats ou d'agglomérats qui vont jouer le rôle de défauts et donc limiter les propriétés des matériaux [173]. Il est ainsi très important de veiller à la bonne dispersion du renfort au sein de la matrice.

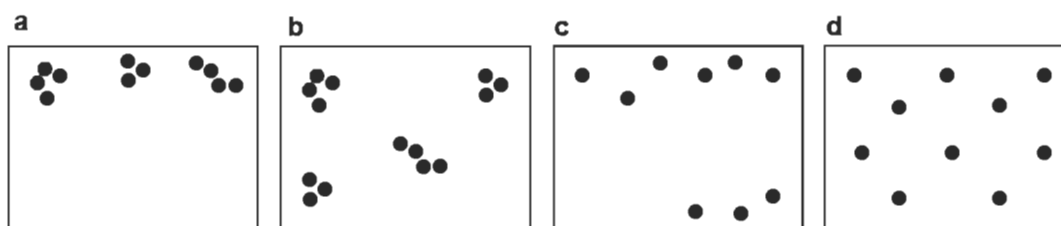


Figure 2.19 Concept de dispersion et de distribution dans les nanocomposites : (a) mauvaise dispersion et distribution, (b) mauvaise dispersion et bonne distribution, (c) bonne dispersion et mauvaise distribution et (d) bonne dispersion et distribution

Compte tenu de leur performance, ils ont ainsi pris une place considérable dans notre quotidien sous différentes formes telles que le béton armé, les conducteurs thermiques, les isolants électriques ou encore comme matériaux hautes performances pour l'automobile.

De plus, le développement des nanotechnologies a permis d'ouvrir de nouvelles portes au domaine des matériaux composites : les nanocomposites. Si le terme est lui récent, le concept n'est pas une nouveauté créée par l'homme puisqu'il est présent de façon abondante dans la nature (os, toiles d'araignées, coquillages). On parlera ainsi de nanocomposite si le renfort présente au moins une de ses dimensions inférieure ou égale à 100 nm. La diminution de la taille des charges va conduire à une augmentation de la surface spécifique et permettre d'améliorer de façon non négligeable certaines propriétés. À performances égales, on peut ainsi obtenir un gain en terme de légèreté et une diminution du coût du matériau final, ce qui est très apprécié d'un point de vue industriel.

À cet égard, les nanocelluloses apparaissent comme particulièrement attrayantes en raison de leurs remarquables propriétés mécaniques et optiques, ainsi que par leurs caractères renouvelables et biodégradables. En conséquence, la conception de papiers actifs à partir de celles-ci peut être considérée comme une opportunité de valoriser les matériaux à base de fibres de cellulose [174]. C'est en ce sens que Sasso *et al.* [175,176] ont synthétisé des films nanocomposites conducteurs à partir de carboxyméthyle cellulose (CMC) et de NFC. Pour cela, ils ont utilisé le polypyrrole, qui est le semi-conducteur le plus prometteur grâce à ses propriétés électriques. Compte tenu de la forte demande en éléments de stockage de plus en plus performants, minces et souples, ce compromis apparaît comme des plus judicieux pour répondre au marché. Nous nous sommes ainsi lancés sur cette thématique à la suite de précédents travaux encourageants [57], avec comme renfort, les TOCN, connues pour leurs grandes fonctionnalités et leurs surfaces spécifiques élevées.

2.2.2 Composite PPy-cellulose

Par souci écologique et pour répondre à l'enjeu du stockage d'énergie, de nombreux travaux se sont tournés vers les composites conducteurs à base de cellulose, issue de toutes origines. Müller *et al.* [7] sont parmi les premiers à élaborer un nanocomposite conducteur à partir de cellulose bactérienne. Pour cela, ils ont utilisé une solution de chlorure de fer pour réaliser une polymérisation chimique du pyrrole à la surface des nanofibrilles de cellulose. Les fibres de cellulose étant diélectriques, la résistivité électrique du composite diminue jusqu'à 0.33 Ω .cm, grâce à la formation d'une couche continue de polypyrrole à

la surface des fibres. Il démontre également que la quantité de PPy formée est dépendante de la concentration du monomère ainsi que du temps de réaction. La présence d'une couche de PPy a un effet protecteur sur le composite, ce qui lui confère une plus grande stabilité thermique par rapport à la cellulose seule. Ce procédé est repris en 2013, par Xu *et al.* [177], qui atteignent une conductivité électrique de 3.9 S/cm en optimisant les paramètres de la réaction tels que le ratio CB– pyrrole ou encore oxydant – monomère. Il obtient ainsi une électrode flexible avec une faible altération au niveau des cycles de charge-décharge. Toutefois, le nombre de répétitions de ces cycles (50) est trop faible pour conclure sur l'efficacité de ces électrodes au cours du temps dans ces cycles.

Par la suite, Müller *et al.* [178] a testé l'influence du persulfate d'ammonium comme agent oxydant pour la confection de composite conducteur à base de PPy. Elle a ainsi pu analyser et comparer les deux composites (APS et FeCl₃). La conductivité électrique du composite obtenu en utilisant le chlorure de fer (III), est cent fois supérieure à celle du composite utilisant l'APS comme oxydant. Elle a également mis en évidence que l'APS conduit à la formation de nanoparticules PPy sphériques avec un diamètre moyen de 90 nm, réparties uniformément sur les surfaces des nanofibrilles de la cellulose bactérienne alors que le chlorure de fer (III) conduit à la formation de nanoparticules PPy trois fois plus petites (environ 30 nm), mais qui sont fusionnées entre elles [178]. Ces différences de morphologies peuvent provenir d'une affinité entre la cellulose et les complexes de fer formés lors de la polymérisation du pyrrole. Cette affinité chimique a également une influence sur les propriétés mécaniques des composites, car elle a tendance à réduire les liaisons hydrogène de la cellulose. Outre ce phénomène, il est bien connu que dans des conditions de réactions agressives, comme en présence d'une grande quantité de FeCl₃ (milieu acide fort), la cellulose peut être soumise à une hydrolyse acide qui entraîne sa dégradation [179]. C'est donc logiquement que le composite mettant en jeu l'APS présente, en contrepartie, une meilleure résistance à la traction (1.3 et 0.2 GPa respectivement pour les modules de Young des composites obtenus avec l'APS et le FeCl₃).

De son côté, Mihranyan *et al.* [180] ont travaillé sur l'élaboration d'un composite conducteur à partir de la cellulose algale, issue de *Cladophora sp.*, une algue verte. Le

composite fut obtenu par polymérisation du pyrrole en présence de chlorure de fer (III). Cette étude a révélé un composite présentant une bonne surface spécifique ($57 \text{ m}^2/\text{g}$) ainsi qu'une excellente stabilité de ses cycles de décharge lorsqu'il est utilisé comme électrodes. Des résultats confirmés par Olsson *et al.* [181], qui ont également travaillé sur les composites conducteurs à base de cellulose issue de *Cladophora sp.* Ils étaient préparés en présence de chlorure de fer (III) et de polysorbate 80, un émulsifiant, le tout en utilisant les ultrasons comme moyen de dispersion. Ce composite présente également d'excellentes stabilités des cycles lorsqu'il est utilisé comme électrode dans un dispositif de supercondensateur, avec une diminution de seulement 0.7 % après 4000 cycles galvanostatiques. Aucune modification de la morphologie du matériau n'a été relevée après comparaison entre le matériau vierge de tout cyclage galvanostatique et celui ayant subi les cycles.

Au plus près de ce projet, il est possible de trouver deux travaux datant de 2014 et 2016, respectivement publiés par Bober *et al.* [51] et Lay *et al.* [182], qui ont synthétisé un composite à partir de TOCN et de polypyrrole (Figure 2.20). Dans le premier cas, ils ont utilisé le nitrate ferreux ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) et le nitrate d'argent (AgNO_3) comme agents oxydants [51]. Bien que la pertinence de leurs résultats puisse être mise en doute, surtout au vu du sérieux des faits présentés (utilisation de TOCN à $1550 \text{ mmol/kg} \pm 800$), il était impossible de ne pas les citer. Les conductivités électriques obtenues sont de 2×10^{-3} et $2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ respectivement avec le nitrate ferreux et le nitrate d'argent. Bien qu'ils n'expliquent pas ces faibles conductivités, il est possible de penser que cela résulte du choix de l'oxydant et à fortiori du dopant. De plus, ils attestent que la densité de leur composite synthétisé en présence de nitrate d'argent est inférieure à 1 (0.89 g/cm^3), alors qu'ils ont déterminé celui des TOCN à 1.16 et que celui du polypyrrole pur est estimé à 1.05. Dans le même temps, ils affirment que leur composite est imperméable à l'oxygène ($<0.008 - 0.13 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{jour}$) en partie grâce à la présence du polypyrrole. Enfin, ils démontrent le caractère antibactérien du composite. Toutefois, celui-ci n'est dû qu'à la seule présence des nanoparticules d'argent, puisque sans elles, le composite ne présente aucune efficacité contre les bactéries Gram positives et négatives testées.

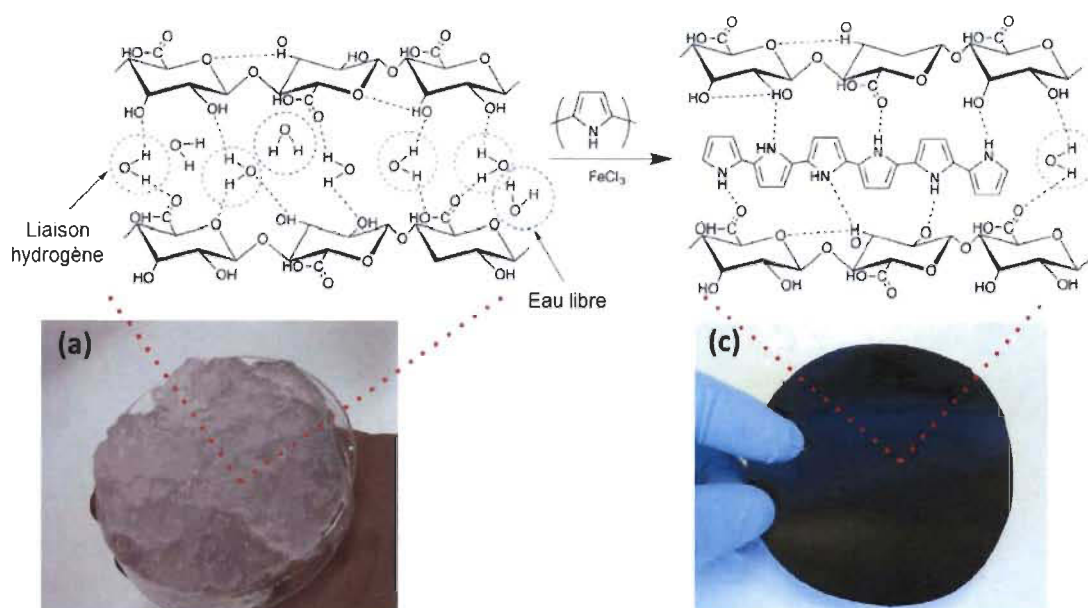


Figure 2.20 Schéma de l'interaction entre les TOCN et le PPy après polymérisation [182]

Dans la deuxième étude, Lay *et al.* [182] ont étudié l'influence du temps de polymérisation sur les caractéristiques du composite avec des temps de réaction compris entre 20 et 180 minutes. Bien que les résultats démontrent une légère baisse des propriétés mécaniques au détriment des propriétés électriques avec l'allongement du temps de polymérisation, celles-ci peuvent être considérées comme mineures. Par contre, la présence des particules de polypyrrole affecte de manière significative la tenue du film (224, 124 et 94 MPa pour la contrainte à la traction et 14.5, 8.9 et 8.8 GPa pour le module d'élasticité, respectivement pour les films de TOCN, TOCN/PPy-20 minutes et TOCN/PPy-180 minutes). Ces valeurs restent toutefois parmi les plus élevées, relevées dans la littérature. Cependant, ces films hautement flexibles, présentent une conductivité ne dépassant pas les 5.2×10^{-2} S/cm.

2.2.2.1 Procédés de fabrication

Bien que les procédés soient similaires dans l'ensemble, il est possible de relever quelques variations notables comme l'ordre d'ajout des réactifs, le temps de réaction ou encore le rinçage. Tout d'abord, Jradi *et al.* [57] commencent leur synthèse par mélanger

l'oxydant (8 g chlorure de fer pour 100 mL d'eau distillée) à la suspension de fibre de cellulose avec une certaine quantité de HCl, avant d'ajouter la solution de monomère de pyrrole. Lay *et al.* [182], pour sa part, dissout le pyrrole dans 15 mL d'acide chlorhydrique à 0.5 M avant de le mélanger à la suspension de TOCN, pendant 5 minutes. Elle ajoute même un tensioactif (Tween-80) afin de favoriser la dispersion du monomère dans la suspension cellulosique. La polymérisation est initiée par l'ajout de chlorure de fer (III) à 0.25 M. Dans son cas, Bober *et al.* [51] additionne séparément l'oxydant et le pyrrole avec la suspension de TOCN avant de les mélanger ensemble. Elle n'utilise cependant pas d'acide chlorhydrique dans son procédé. Par contre, pour une application plus pratique, elle a choisi d'employer le nitrate ferreux et le nitrate d'argent comme agent oxydant.

Chacun utilise des concentrations d'oxydants différents pour induire la polymérisation du pyrrole, or par le passé, Müller *et al.* [7] avait démontré qu'une concentration inférieure à 0.5 M n'est pas suffisante pour induire une polymérisation du pyrrole avec une bonne conductivité. Néanmoins, même si la concentration de l'oxydant joue un rôle primordial dans la polymérisation du pyrrole, celle-ci peut avoir un impact au sein du composite. Le milieu fortement acide engendré par la solution de chlorure de fer peut endommager les fibres de cellulose. C'est une des raisons qui ont poussé certains chercheurs à employer d'autres oxydants tels que l'APS, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, PDC ou encore le CuCl_2 [22,183].

Parmi les points qui reviennent avec le plus d'insistance au travers de la littérature, il y a le débat sur le temps de polymérisation du polypyrrole. Personne n'a réussi à démontrer qu'une durée était meilleure qu'une autre, mais plusieurs tendances se détachent. Notamment, un temps de polymérisation inférieur à 30 minutes n'est pas favorable à une bonne conductivité. Toutefois, on tend rapidement vers un maximum de conductivité après ces 30 minutes. Des temps de polymérisation plus longs ne sont pas meilleurs puisqu'ils seraient à l'origine de réactions parasites [58]. Encore une fois, le choix de l'oxydant aura une influence sur le temps de réaction, c'est pourquoi Bober réalise des polymérisations de 24 heures à 1 semaine respectivement pour $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et AgNO_3 [51]. De leur côté, Jradi *et al.* [57] et Lay *et al.* [182] ne dépassent pas les 3 heures de réaction.

La température de réaction diffère aussi, car hormis Jradi *et al.* [57] qui réalise sa polymérisation dans un bain de glace, Saville *et al.* [41] et Zhang *et al.* [59] se contentent des conditions ambiantes de température, bien que plusieurs travaux aient démontré un effet bénéfique de travailler à 4 °C. L'agitation peut également être substituée par les ultrasons, mais une meilleure efficacité de ceux-ci reste à démontrer.

Une fois la polymérisation terminée, la solution est rincée plusieurs fois lors de la filtration sous vide pour éliminer les traces d'oxydant restant. Néanmoins, il a été observé qu'un rinçage important à l'eau a tendance à augmenter la résistance du composite [184,185]. Ce résultat est dû, en partie, à une perte de dopant entourant les chaînes de PPy, mais l'échantillon peut être partiellement réactivé par des cycles répétés dans un électrolyte approprié. Le composite peut également être rincé avec une solution de NaCl ou de HCl [186]. C'est le procédé choisi par Lay *et al.* [182] qui lave ses composites avec 500 mL d'acide chlorhydrique et 500 mL de chlorure de sodium, alors que Jradi *et al.* [57] et Bober *et al.* [49] utilisent de l'eau. L'utilisation d'acide (HCl) permet de conserver le polymère sous sa forme oxydée (les ions chlorure viennent stabiliser les lacunes électroniques du polymère) et de limiter la dégradation des chaînes de PPy, suggéré par Beck *et al.* [187]. Cette dégradation découle d'un processus de suroxydation rapide et d'un processus plus lent attribué à des attaques nucléophiles par les ions hydroxyde sur les sites partiellement chargés positivement des chaînes de polymère. Il est ainsi possible de concevoir que la dégradation résulte de la formation de groupes carbonyle et hydroxyle dans le squelette du PPy [188-190]. Cela induit un raccourcissement de la longueur de conjugaison et par la même occasion une diminution de la conductivité. La vitesse de cette dégradation augmente avec l'augmentation d'oxygène dissout et du pH [183,191-193]. Ainsi, les conditions acides présentes lors de la synthèse, protègent le polymère contre une certaine altération du système conjugué.

Le stockage du composite a également une influence sur sa conductivité, puisque plusieurs études rapportent une diminution significative de celle-ci après un certain temps de stockage à température ambiante [22,183,186]. Des faits qui ont déjà été mis en évidence, outre la dégradation par des molécules d'eau, ils suggèrent la formation de fragments non conjugués résultant de l'interaction de l'oxygène avec le squelette de PPy,

ce qui entraîne une inhibition de la mobilité des porteurs chargés et une perte de la conductivité électrique, tel qu'évoqué par Kaynak *et al.* [194]. Ainsi, outre les boîtes de confinement, le stockage des échantillons sous atmosphère d'argon et à moindre mesure, le stockage des composites au congélateur par $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ permet de préserver davantage l'électroactivité des composites que le stockage à l'air ambiant.

2.2.2.2 Caractéristiques

Du fait des propriétés optiques du polypyrrole, le composite apparaît sous la forme d'un film noir, ce qui peut être vu comme un inconvénient pour certains types d'applications. C'est en polymérisant que le polymère prend cette teinte noire et vient enrober les fibres cellulosiques (Figure 2.21) [51]. Les chaînes de polypyrrole viennent ainsi rompre les liaisons intermoléculaires présentes entre les fibrilles de cellulose. C'est ainsi que Lay *et al.* [182] observe une baisse jusqu'à 58 % de la contrainte à la traction en présence du PPy par rapport au film de TOCN. Le module d'élasticité est affecté de manière moins significative avec une baisse pouvant atteindre 39 % [182]. Cette baisse peut aussi être attribuée au choix de l'oxydant, qui peut engendrer une acidification du milieu comme cela peut être le cas avec le chlorure de fer ($\text{pH} = 2$). Un pH acide risque d'endommager davantage les fibrilles, mais des études ont néanmoins démontré que la polymérisation du pyrrole en solution neutre ne constituait pas une alternative positive dans l'élaboration de composite conducteur [57].

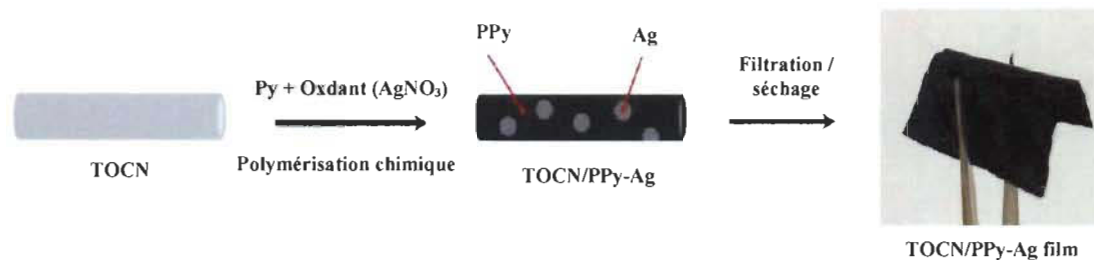


Figure 2.21 Illustration schématique de la préparation d'un film TOCN/PPy-Ag, adapté de Bober *et al.* [51]

Bien que les composites présentent une certaine flexibilité avec la possibilité d'être plié jusqu'à 180 ° sans se rompre, l'utilisation de TOCN améliore sensiblement les propriétés mécaniques par rapport à la cellulose bactérienne (Tableau 2.2).

Tableau 2.2 Récapitulatif des propriétés mécaniques de composites polypyrrole – cellulose

	Lay [182]	Bober [51]	Müller [178]	
Cellulose	TOCN	TOCN	CB	
Oxydant	FeCl ₃	Fe(NO ₃) ₃	FeCl ₃	APS
Contrainte à la traction (MPa)	94	90.7 ± 7.7	8.2 ± 1.2	28.8 ± 4.9
Module d'élasticité (GPa)	8.8	4.3 ± 0.4	(20.0 ± 0.8) x10 ⁻²	1.3 ± 0.4
Élongation (%)	1.55	4.9 ± 1.3	4.2 ± 0.4	2.3 ± 0.5

Les analyses TGA des composites démontrent une amélioration des propriétés thermiques du composite, de près de 50 °C par rapport au film de cellulose. Le PPy joue un rôle d'enveloppe protectrice pour les fibres au sein du composite, car celles-ci mettent plus de temps à se dégrader.

Contrairement à la cellulose, le polypyrrole ne possède pas une grande surface spécifique (5 m²/g), soit près de 40 fois moins que la cellulose. Ces particules auront même tendance à venir combler les pores de la cellulose. L'étude de la surface spécifique du composite peut donc se révéler particulièrement intéressante notamment pour des applications comme les matériaux échangeurs d'ions ou les batteries (capacité de stockage). Différents facteurs tels que le choix de l'oxydant ou encore le mode de séchage peuvent ainsi influencer sur la surface spécifique du composite [54,195]. C'est ce qu'a mis en évidence Carlsson *et al.* [195] au cours de ses recherches sur différents procédés de séchage. Il a pu ainsi démontrer qu'un séchage au CO₂ supercritique génère des composites avec une plus grande surface spécifique (246 m²/g) par rapport à un séchage par lyophilisation (106 m²/g) ou à l'air ambiant (38.4 m²/g) [57] ce qui peut avoir un réel intérêt pour la confection de batteries.

Les mesures de conductivité relevées varient beaucoup en fonction des conditions de réaction et de l'oxydant employé. Il est ainsi possible de noter des conductivités allant de 2×10^{-5} à 3.9 S/cm. Toutefois, les plus hautes valeurs (3.9 et 2.7 S/cm) sont obtenues cette fois avec la cellulose bactérienne et en présence de chlorure de fer [177,178]. Des recherches ont également mis en évidence l'effet négatif sur la conductivité, avec l'emploi d'une solution alcaline lors de la confection du composite [57,185]. Inversement, l'ajout d'une solution acide (HCl) a tendance à améliorer la conductivité du composite [186], au détriment des propriétés mécaniques.

D'autres propriétés de ces composites ont été explorées de façon sommaire pour des applications bien précises, telles que la stabilité des cycles de charge pour une application de supercondensateurs, les propriétés antibactériennes et barrières pour des applications médicales. Le composite de Lay *et al.* [182] a ainsi démontré une meilleure stabilité que celui synthétisé par Xu *et al.* [177] à partir de cellulose bactérienne. Bober *et al.* [51] de son côté n'a pas mis en avant le côté antibactérien de polypyrrole, pourtant démontré par plusieurs travaux [64-66,196] avec des composites à base de polypyrrole et d'une matrice lignocellulosique.

2.2.2.3 Cytotoxicité du composite nanocellulose-polypyrrole

Plusieurs études ont mis l'accent sur le fait que le PPy peut être considéré comme un polymère biocompatible [69,71,197]. Cependant, il est nécessaire de prendre en compte bon nombre de facteurs (conditions de synthèse, de stockage, ions dopants, rinçage, réactions cellulaires...) pour évaluer la toxicité de celui-ci. Il a ainsi pu être mis en évidence la nécessité d'éliminer les matières lessivables (notamment les contre-ions) et d'utiliser des techniques de traitement propres afin d'obtenir des produits non cytotoxiques [67], surtout pour des applications biomédicales.

Au cours de leurs travaux, Ferraz *et al.* [198] ont ainsi constaté qu'un important rinçage du composite nanocellulose-polypyrrole suivi de 48 heures d'incubation dans un tampon biologique était nécessaire afin d'obtenir un composite non cytotoxique. Bien qu'une partie soit éliminée au rinçage, les résidus toxiques provenant de l'étape de synthèse, comme les oligomères de pyrrole, sont ainsi libérés lors de l'incubation du

composite dans le tampon. Sans les 48 heures d'incubation dans le tampon, la prolifération cellulaire n'a été évaluée qu'à $38 \% \pm 8 \%$ par rapport au témoin négatif TMX (thermanox), ce qui est bien en dessous de la limite de cytotoxicité (70 %). Pour ce qui est d'un composite très légèrement rincé, la prolifération des cellules a été constatée à seulement $1.1 \% \pm 0.3 \%$ du témoin négatif. Un effet cytotoxique de la cellulose peut être écarté sur la base des tests de cytotoxicité, révélant une prolifération cellulaire à hauteur $102 \% \pm 5 \%$ du témoin négatif.

Le stockage prolongé des échantillons, que ce soit à l'air ambiant, sous argon ou au congélateur à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ne permet pas d'atteindre un niveau de non-toxicité acceptable. Il est donc évident qu'une meilleure compréhension générale des mécanismes de dégradation de PPy lors du stockage est nécessaire.

2.2.2.4 Applications

Comme l'ont démontré les nombreux travaux publiés, ces composites suscitent une grosse attention du fait des potentielles applications industrielles qui peuvent en découler. Le premier point mis en avant lors des recherches est l'obtention de supercondensateurs [177,181,199-201]. Dans une moindre mesure, ils pourraient remplacer à court terme nos batteries à base de lithium dont le cycle de vie n'entre pas dans un modèle environnemental vert. De plus, ces composites présentent l'avantage d'être flexibles, plus fins et surtout plus écologiques [186,202,203].

Un autre point longuement évoqué par de nombreux chercheurs est leur utilisation comme nouvelle génération de membranes d'hémodialyse [198]. Ces composites présentent l'avantage, après une importante étape de rinçage, de posséder une grande capacité d'échange d'ions et d'être biocompatibles avec le corps humain. L'étape de rinçage intensive est primordiale afin d'obtenir un composite non cytotoxique [22,184]. Le mélange NFC-PPy contribue à l'obtention d'une importante porosité conjuguée à une bonne conductivité électrique ce qui favorise une capacité d'échange d'ions élevée. Ce composite est prometteur comme matériaux de substitution aux membranes d'hémodialyse actuelles, par ses performances pour l'élimination des toxines et l'hémocompatibilité. Dans le domaine du biomédical, ces composites pourraient

également servir de support pour le développement de fibroblastes pour améliorer les thérapies de régénération tissulaire [204].

Ces composites pourraient aussi trouver des applications comme des revêtements antibactériens dans le domaine médical, grâce aux propriétés du polypyrrole [64,65,196,205]. Les propriétés barrières que confèrent les nanofibrilles de cellulose pourraient également être mises à profit pour les emballages alimentaires [22,51].

Enfin, de plus en plus de travaux se tournent également vers des applications de capteurs et biocapteurs [182], car les composites à base de polypyrrole ont démontré de bonnes sensibilités à l'humidité et à certains gaz comme l'ammoniac [206,207].

2.2.3 Quelques autres composites

2.2.3.1 La cellulose dans les autres composites

Un aperçu de la littérature révèle des résultats intéressants concernant l'utilisation de fibres, comme renfort dans la production de composites conducteurs. En effet, la cellulose sous ses différentes formes (Filament, microfibrilles, nanofibrilles, nanocristallines) est largement étudiée en tant que renfort du fait de son faible coût, de ses propriétés mécaniques et optiques, de son caractère biodégradable et renouvelable [208]. C'est le cas notamment d'une équipe de chercheurs basée à Grenoble qui a mis au point un composite à base de fibres de cellulose, de fibres de graphite et de fibres de carbone [209,210]. Les techniques de fabrication utilisées pour produire ce composite à base de cellulose démontrent une très bonne conductivité électrique, de bonnes propriétés mécaniques et une grande flexibilité. La combinaison du graphite et des fibres de carbone au sein du papier conducteur a démontré une forte synergie d'un point de vue conductivité électrique. Les valeurs obtenues, proches de 950 S/m, sont bien supérieures aux composites graphite-cellulose ($\times 10$) et fibres de carbone-cellulose ($\times 1.7$). Les contraintes environnementales, de plus en plus strictes, motivent le développement de nouveaux matériaux et procédés pour la production de cellules Li-ion plus durables [211]. Ainsi, Jabbour *et al.* [210] ont mis au point un processus de production facilement transposable

à l'échelle industrielle qui s'inscrit dans une perspective de production de batteries flexibles jetables et recyclables.

De leur côté Koga *et al.* [212], ont synthétisé des nanocomposites conducteurs transparents. Leurs recherches les ont conduits à combiner des nanotubes de carbone à de la cellulose oxydée via le système TEMPO. Le caractère anionique de la cellulose dû à la présence de très nombreux groupes carboxyliques à un effet dispersant sur les nanotubes de carbone, fournissant ainsi un composite conducteur (~7-8 S/cm). Contrairement à la plupart des composites conducteurs, celui-ci présente l'avantage d'être transparent et imprimable ce qui pourrait lui ouvrir une large gamme d'applications.

Un autre composite recensé a été élaboré à base de polyaniline (PANi) [213], qui est un polymère conducteur au même titre que le polypyrrole. Ces travaux fournissent un procédé simple pour la fabrication de suspensions à base de PANi et de nanofibrilles de cellulose préparées via un processus d'hydrolyse enzymatique et d'un cisaillement mécanique. Luong *et al.* [213] ont déterminé l'influence de la teneur en poids (5 à 80 %) du PANi sur les caractéristiques du composite. Celui-ci a été préparé durant 24 heures à basse température (0-4°C), en présence d'APS. Les composites obtenus présentent respectivement des conductivités de 2.6×10^{-5} et de 1.8 S/cm ainsi que des contraintes à la traction de 178 et de 37 MPa, pour 5 et 80 % poids du composite en PANi. Comme on pouvait s'y attendre, la conductivité électrique croît avec l'augmentation de la polyaniline au sein du composite, mais en contrepartie les propriétés mécaniques diminuent. Cette baisse des propriétés mécaniques est associée à la réduction des liaisons hydrogène intermoléculaires entre les fibrilles de cellulose due au revêtement par le polymère conducteur. En utilisant la cellulose bactérienne, Hu *et al.* [214] n'ont pu atteindre une telle conductivité due à une proportion plus faible en PANi, mais à même proportion de polymère dans le composite, ils ont obtenu une conductivité bien supérieure (5×10^{-2} contre 6.3×10^{-5} S/cm). Cette amélioration peut être le fruit d'un temps de réaction plus court (90 minutes), puisqu'ils démontrent qu'au-delà, la conductivité chute et pourrait ainsi expliquer la faible conductivité de Luong *et al.* [213] avec 10 % de PANi après 24 heures de réaction. Ils ont également démontré qu'un milieu acide est indispensable

afin d'obtenir une bonne conductivité du composite et en particulier l'utilisation de l'acide chlorhydrique.

2.2.3.2 Le polypyrrole dans les autres composites

Par le passé, des textiles conducteurs ont été produits, mais l'incorporation d'importantes quantités de charges conductrices dégradait la structure fibreuse et posait des problèmes au niveau du traitement des déchets après utilisation. Plusieurs travaux [215-217] ont ainsi cherché à répondre au problème en incorporant le polypyrrole aux fibres synthétiques. La structure intrinsèque et la conformation moléculaire des fibres des tissus sont affectées de façon moindre par la polymérisation. Ces tissus présentent même d'excellentes propriétés électriques, mais la résistance des tissus diminue de façon exponentielle avec l'augmentation du temps de réaction. Le PPy confère également une plus grande stabilité à la chaleur en raison de l'effet protecteur de la couche de PPy. Ces résultats s'inscrivent dans la mise au point de textiles intelligents.

Zare *et al.* [64] ont publié des travaux fort intéressants sur un composite à base de dextrine dans une matrice de polypyrrole. Synthétisé par polymérisation du pyrrole en présence de dextrine activée en milieu acide, ce composite conducteur offre d'excellentes capacités telles qu'une conductivité électrique s'élevant jusqu'à 1.23 S/cm, ou encore la faculté de réduire les radicaux libres comme le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) de 58.08 % à 78.68 %. L'efficacité du PPy dans l'inhibition des radicaux libres du DPPH, a déjà été démontrée par le passé [218]. Ces propriétés augmentent à l'instar de la quantité de polypyrrole dans le composite. Hsu *et al.* [219] ont démontré qu'un ratio APS/Py de l'ordre de 0.5, favorisait un meilleur piégeage des radicaux libres du DPPH. Au-delà, le caractère antioxydant est affecté par la suroxydation partielle du PPy. Pour ce qui est du caractère antibactérien, les composites se sont révélés efficaces contre les bactéries Gram positifs (*Staphylococcus aureus*) et Gram négatifs (*Pseudomonas aeruginosa*). Enfin, les composites ont démontré un caractère biodégradable (de 30.18 à 74.52 %) dans les sols, mais c'est sans surprise que les meilleurs résultats de dégradation sont obtenus avec des composites très riches en dextrine (ratio Py/Dex 1:3), après 2 mois d'essais.

Dans un registre similaire, la carboxyméthylcellulose (CMC) a donné lieu à plusieurs recherches. Sasso *et al.* [175,176] ont ainsi confectionné des films conducteurs à partir de carboxyméthylcellulose et de NFC en présence de polypyrrole. Synthétisés à 3 °C en présence d'APS durant 2 heures, les composites ont montré des conductivités intéressantes de 6.2 et 10 S/cm respectivement avec les CMC et les NFC. En comparaison, les composites PPy/NFC présentent une conductivité supérieure, mais des propriétés mécaniques plus faibles que les composites à base de CMC. Le revêtement des fibres de cellulose par le PPy réduit fortement (3 fois) le module de Young et l'allongement à la rupture des films composites NFC/PPy par rapport aux films de NFC.

De son côté, Yin *et al.* [220] ont travaillé sur deux types de composites à base de PPy. Le premier a consisté à synthétiser le polypyrrole en présence de Poly(2-hydroxyethylacrylate-co-méthylacrylate) réticulé avec de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS). Les films conducteurs ont été préparés par polymérisation en phase vapeur en utilisant du chlorure de fer anhydre comme oxydant. Ils ont pu constater qu'une augmentation de l'agent de réticulation (TEOS) avait tendance à diminuer la conductivité alors que dans le cas du PPy, cela aboutissait à une augmentation de la conductivité jusqu'à un maximum de 2.5 S/cm avant de diminuer, en dépit de l'augmentation de sa teneur. Par la suite, ils ont porté leur attention sur l'utilisation de carboxyméthylcellulose comme renfort du composite conducteur [221]. Là encore, ils ont réalisé les films conducteurs par polymérisation en phase vapeur en présence de chlorure de fer. La conductivité s'accroît avec la quantité d'oxydant, mais diminue avec l'augmentation de la durée de la réaction et dépend aussi fortement de la quantité de TEOS. Les meilleurs résultats obtenus sont de 1.1 S/cm avec l'utilisation de méthanol comme solvant. Le fait que la conductivité augmente puis diminue avec le rapport en poids méthanol/pyrrole a été expliqué par le taux trop important de diffusion du pyrrole et du chlorure de fer, ce qui provoque la formation de PPy de faible densité. Enfin, il est possible de relever les travaux émis par Takano *et al.* [222] portant sur un composite conducteur à base d'acétate de cellulose (AC). Les films ont été préparés en mélangeant l'AC avec le pyrrole, avant d'être plongés dans du chlorure de fer (III) à différentes concentrations (10 à 100 mM). Les composites obtenus présentent une bonne tenue mécanique et une conductivité électrique de l'ordre de 6.9×10^{-4} à 3.6 S/cm.

2.2.3.3 Composites à base de cyanoéthylpyrrole

L'intégralité des composites relevés jusqu'à présent repose sur une interaction électrostatique entre les chaînes de polypyrrole et les fibrilles de cellulose. Or personne n'a encore greffé ces chaînes directement sur des nanofibrilles de cellulose oxydée afin d'en étudier les caractéristiques. La présence de groupements carboxylates sur la cellulose, apparaît comme une voie intéressante à explorer dans l'optique d'y fixer le polymère conducteur. Pour cela, nos recherches nous ont poussés à nous tourner vers un dérivé du polypyrrole, le N-cyanoéthylpyrrole qui pourrait, via son groupement cyanoéthyle, former une liaison amide avec les TOCN. Dans cette optique, nous avons recherché dans la littérature, les études se rapprochant le plus possible de cette voie, qui permettrait de créer une liaison covalente entre le substituant du pyrrole et le matériel cellulosique.

Les premiers travaux à partir du N-cyanoéthylpyrrole, remontent au début des années 1990, lorsque Yon-Hin *et al.* [223] ont cherché à fixer le dérivé de pyrrole à une enzyme, la glucose oxydase. Pour ce faire, ils ont utilisé trois méthodes menant à une liaison covalente entre ces deux molécules et notamment une réaction d'amidation. Dans un premier temps, ils ont dû réduire la fonction nitrile du N-cyanoéthylpyrrole en amine primaire par l'intermédiaire d'un hydrure de lithium (LiAlH_4) dans de l'éther diéthylique. Une fois obtenu, le N-(3-aminopropyl)-pyrrole est placé dans un tampon de sodium phosphate à pH 5.5 en présence de l'enzyme et du 1-éthyl-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide, plus connu sous le nom de EDC, qui est un composé dont la fonction est d'activer les acides carboxyliques pour permettre la formation de liaisons amide. Le mélange réactionnel est agité doucement dans un bain de glace pendant 15 minutes avant d'être incubé durant une nuit à 4 °C.

Au milieu des années 2000, plusieurs études se sont inspirées de ces travaux, notamment Naji *et al.* [224], dans le cadre de membranes échangeuses d'anions. Reprenant les grandes lignes du protocole utilisé par Yon-Hin *et al.* [223] une décennie auparavant, ils ont chauffé à reflux pendant 20 heures en présence de LiAlH_4 afin d'obtenir l'amine primaire. Après refroidissement, l'excès d'hydrure est détruit par l'addition successive de petites quantités d'eau, d'une solution de NaOH à 15 % et à nouveau d'eau.

La solution est ensuite chauffée à 40 °C pendant 2 heures avant d'être filtrée sur célite et évaporée à siccité jusqu'à l'obtention d'une huile jaune caractéristique du N-(3-aminopropyl)-pyrrole. Un rendement de 92 % a pu être obtenu. La molécule a ensuite été utilisée comme membrane échangeuse d'anions, néanmoins sa capacité à échanger des anions dépend de la mobilité des anions fixés à l'intérieur du réseau de polymère. Dans la continuité, Rajesh *et al.* [225] ont également cherché à fixer une enzyme, l'uréase, sur ce dérivé du pyrrole pour la fabrication de biocapteur d'urée (Figure 2.22). Ils ont réduit le N-cyanoéthylpyrrole en N-(3-aminopropyl)-pyrrole, en suivant le protocole de Naji *et al.* [224], mais avec un rendement bien inférieur (80 %).

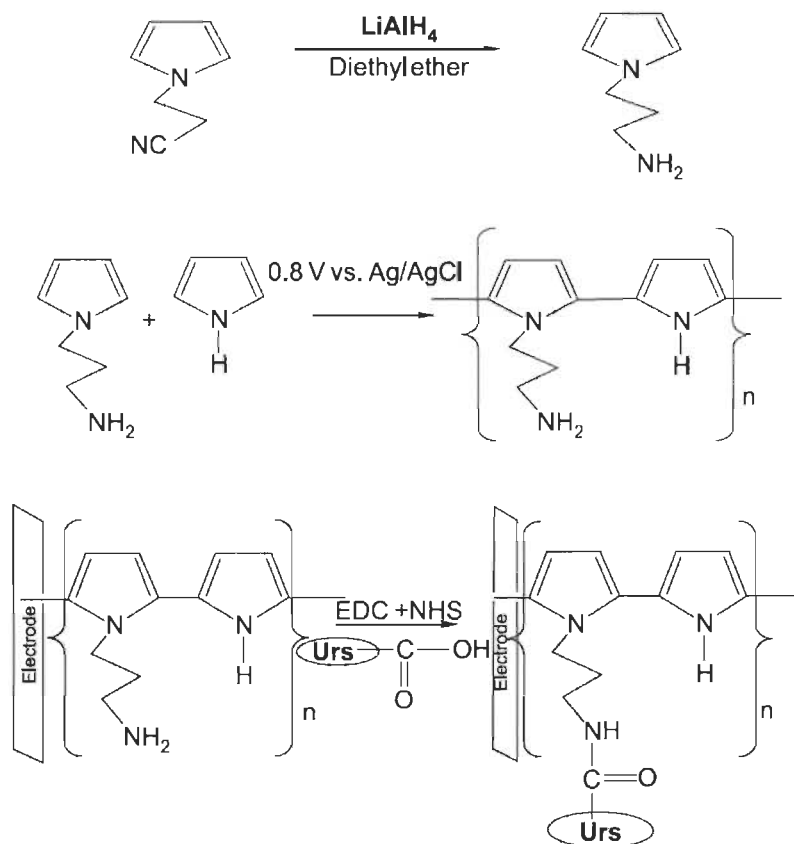


Figure 2.22 Réaction d'amidation entre le N-cyanoéthylpyrrole et l'uréase

Par la suite, ils ont préparé un copolymère, le poly(N-3-aminopropylpyrrole-co-pyrrole), par polymérisation électrochimique du pyrrole avec le N-(3-aminopropyl)-pyrrole. Par la suite, ils ont fixé l'uréase de manière covalente au copolymère. La réaction d'amidation s'est déroulée durant 3 heures dans un tampon phosphate à pH 7 afin de ne

pas détériorer l'enzyme, en présence d'EDC et de N-hydroxy-succinimide (NHS). Le NHS est souvent ajouté afin d'augmenter le rendement de la réaction d'amidation.

Toujours dans le cadre de la réalisation EDAC, NHS apteurs, deux autres études [226,227] ont également repris le protocole de Naji *et al.* [224]. Ils ont réussi à obtenir une réduction du nitrile en amine primaire avec un rendement proche de celui obtenu par Naji *et al.* [224] (91.6 %). Le dérivé aminé de pyrrole est ensuite ajouté à une solution d'alginate (polysaccharide) en présence de N-hydroxy-succinimide et d'1-éthyl-[3-(diméthylamino)propyl]-3-éthylcarbodiimide (EDAC) à pH 6, durant 3 heures (Figure 2.23). Le polymère obtenu a été dialysé pendant 3 jours, temps au bout duquel l'alginate modifié a été lyophilisé. Ces travaux à partir d'alginate, se rapprochent le plus des essais que nous souhaitons réaliser à partir des TOCN et du N-cyanoéthylpyrrole.

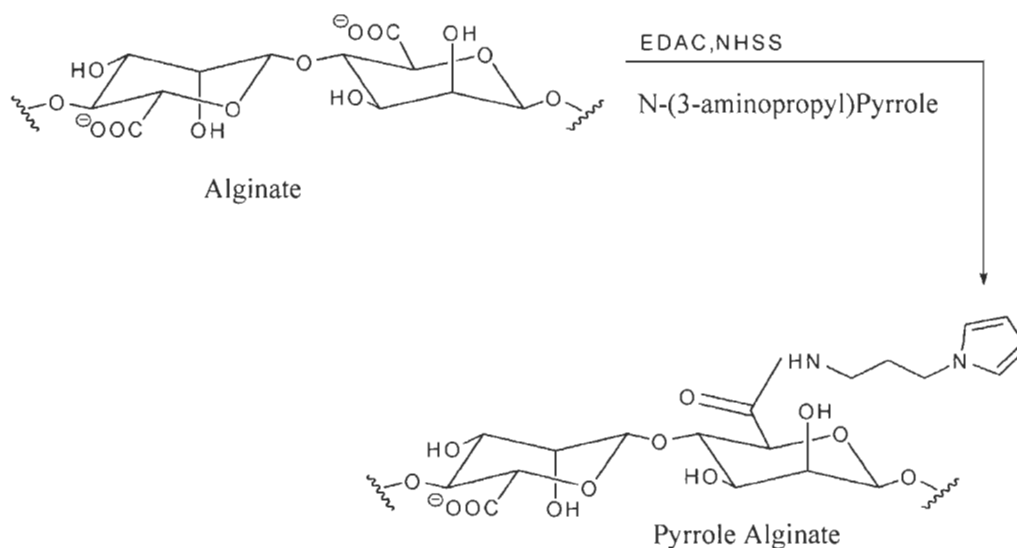


Figure 2.23 Couplage du N-(3-aminopropyl)pyrrole avec l'alginate

Ce protocole nous semble donc être le plus approprié et efficace pour fixer un dérivé de pyrrole sur un groupement carboxylique puisqu'il est utilisé dans chaque publication que nous avons pu relever. Il a également été repris pour la fabrication d'électrodes avec de l'acide hyaluronique dans le but d'une potentielle utilisation comme prothèses neuronales [228]. Nous avons également remarqué le fort intérêt du N-cyanoéthylpyrrole dans la confection de biocapteurs et d'électrodes.

Enfin, une étude s'est également consacrée à un couplage type carbodiimide entre les TOCN et des acides aminés [229]. Cette réaction nucléophile entre le groupement amine (-NH₂) de l'acide aminé et le groupement carboxylique (-COOH) s'est déroulée très rapidement dans des conditions douces et sans altération du polysaccharide. Elle a été catalysée par l'agent de couplage EDAC, en présence de l'agent d'activation NHS.

2.2.4 Les emballages alimentaires, une course aux composites

Aujourd'hui, les emballages sont devenus omniprésents dans notre quotidien et ils sont même un argument de vente auprès du consommateur. Bien plus qu'un simple contenant, ils sont devenus le centre de nombreuses attentions de la part des industriels, puisque le conditionnement et la conservation des aliments sont au centre des préoccupations mondiales. Ils soulèvent différentes questions que ce soit sanitaire, avec une réglementation très exigeante, ou encore économique et écologique, dans un contexte qui vise à réduire le gaspillage et la production de déchets. Dans notre cas, nous nous attarderons sur les emballages primaires qui contiennent directement le produit. Ces emballages peuvent être produits à partir d'une grande variété de matériaux (plastique, verre, bois, métaux) et offrent ainsi des propriétés bien spécifiques pouvant répondre à des utilisations très diverses. Ces matériaux peuvent aussi être combinés sous la forme de composites afin de répondre au mieux au cahier des charges globales de l'emballage. C'est aussi le moyen de faire face à certaines limites que peuvent présenter les matériaux, comme la faible résistance des cartons à l'eau.

En ce sens, l'avènement des nanotechnologies dans le secteur de l'emballage a révolutionné un secteur en pleine évolution [230,231]. Ainsi, plusieurs multinationales, comme Molson Coors™ au Québec avec sa bière Coors Light, se sont lancées dans le développement d'emballages alimentaires d'un nouveau genre afin de répondre à une demande grandissante. Ces nouveaux emballages, qui commencent à inonder les étalages des supermarchés, peuvent être classés en trois sous catégories :

- Les emballages écologiques
- Les emballages intelligents
- Les emballages actifs

Il est possible ainsi de trouver des barquettes aux propriétés antibactériennes, des sachets qui indiquent la présence de *Listeria*, des étiquettes qui changent de couleur quand la date de péremption est passée, ou encore pour indiquer qu'un produit est frais. Grâce à cette technologie, l'emballage devient plus durable, plus actif et plus intelligent.

2.2.4.1 Emballages dits « écologiques »

La tendance du moment se base sur le marketing « écologique » [232], poussée par une conscience collective des consommateurs envers la préservation de notre planète. Elle vise à réduire le nombre d'emballages fabriqués à partir de ressources fossiles. En effet, il s'avère impératif de trouver des alternatives aux d'emballages issus de la pétrochimie dans un souci de disponibilité (à moyen terme) et pour réduire les déchets non dégradables. Pour cela, de très nombreuses recherches sur les biopolymères issus de la biomasse sont en cours afin de les substituer aux produits plastiques (Figure 2.24) [233]. Parmi eux, la cellulose, l'amidon, le chitosane ou encore l'acide polylactique (PLA) apparaissent comme des recours sérieux dans cette quête écologique [234,235]. Il est possible d'ailleurs de les retrouver un peu partout dans notre quotidien comme les gobelets de Starbucks, les emballages des hamburgers, des poissons surgelés et bien d'autres.

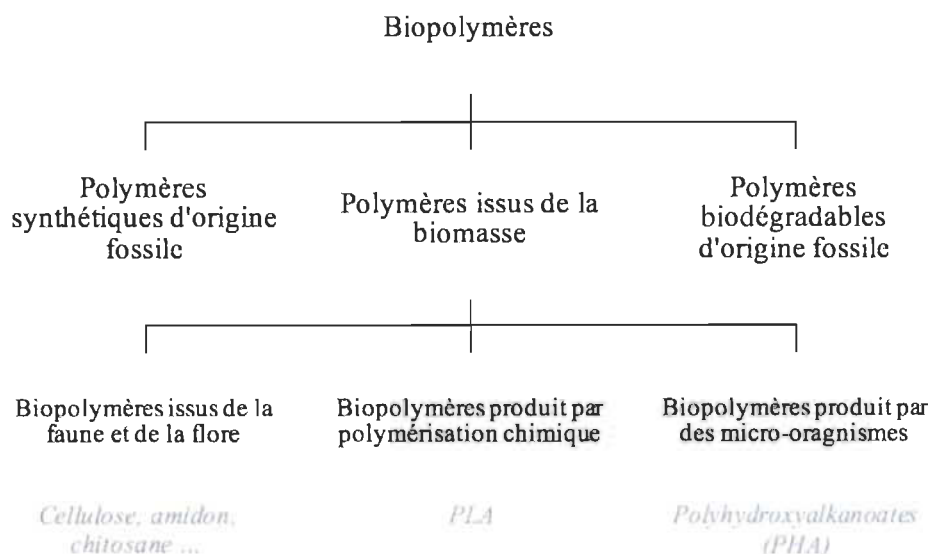


Figure 2.24 Organigramme des différentes familles de biopolymères, adapté de Olivier et Rieffer [233]

Avec l'acide polylactique (PLA), la cellulose est le polymère issu de la biomasse le plus utilisé grâce aux nombreuses propriétés qu'elle présente (mécanique, optique, barrière, etc.). Mais c'est plus particulièrement les nanocelluloses (MFC, CNC et NFC) qui font l'objet de cette attention. En plus de conférer un caractère biodégradable et renouvelable à l'emballage, elles peuvent être utilisées comme renfort dans une matrice composite. De plus, elles peuvent faire l'objet d'une utilisation comme enveloppe barrière aux gaz (O_2 et CO_2) pour la protection des denrées alimentaires contre une oxydation due à la présence d'oxygène. Toutefois, bien que ces matériaux apparaissent comme la solution aux problèmes d'emballages plastiques, ils sont vite limités par certaines contraintes physiques comme les propriétés barrière à la vapeur d'eau ou encore une perte des propriétés mécaniques en présence d'eau. La présence d'eau dans de nombreux aliments limite ainsi leur utilisation à plus large échelle.

2.2.4.2 Emballages intelligents

Un film de plastique qui vous avertit quand votre viande a dépassé sa date de péremption, un contenant qui vous informe du degré de fraîcheur de votre bière, ou encore un emballage qui indique la présence de salmonelle. Voilà à quoi aspirent les emballages intelligents. Ces emballages qui deviennent de plus en plus sophistiqués ont pour but premier d'éviter le gaspillage alimentaire et de réduire les risques sanitaires pouvant être liés à une coupure de la chaîne du froid. Ils ont même une interaction directe avec les consommateurs, ce qui peut avoir pour effet de les rassurer. Ces emballages peuvent se décliner sous différents modes opératoires à l'aide de détecteurs chimiques de toutes sortes, appliqués à leur surface.

Tout d'abord, ils peuvent se composer d'une membrane ayant la propriété de changer de couleur au contact de certains gaz. Ces emballages ont la capacité de vous prévenir de l'état avancé de dégradation de votre produit alimentaire grâce à un système de détecteur chimique (principalement des polymères conducteurs) [234,236]. Celui-ci pourra capter les différents gaz relâchés par les aliments lors de leur dégradation (de l'ammoniac pour le poisson, du sulfure d'hydrogène pour le poulet ou encore de l'éthylène pour les fruits). Au fur et à mesure que le gaz s'échappe, la membrane changera de couleur ou émettra un signal vous informant ainsi de l'état de comestibilité du produit.

Une autre technique fait appel à la conductivité d'un matériau spécialement placé à l'intérieur de l'emballage. Celle-ci va s'altérer avec les émissions de gaz des aliments ce qui entraînera une baisse de la conductivité. L'emballage transmet alors cette information via une source lumineuse dont l'intensité faiblit selon la concentration du gaz ou via une puce émettant un signal.

Enfin, il existe la technique de fluorescence dévolue à la reconnaissance de bactéries telles qu'*E. coli*, ou les salmonelles. Cette technique utilise des détecteurs chimiques pouvant émettre un signal fluorescent lorsqu'ils entrent en contact avec ces bactéries. Cela permet de limiter les intoxications alimentaires.

Ces emballages ont pour but de prévenir le consommateur d'un possible risque sanitaire. Enfin, il existe un autre type d'emballage intelligent, s'apparentant davantage au confort du consommateur. C'est le cas notamment des emballages utilisant des encres thermochromes qu'il est possible de retrouver sur la bière Coors light ®. Lorsque la bière est suffisamment fraîche, l'emballage change de couleur pour vous indiquer qu'elle est prête à être savourée.

2.2.4.3 Emballages actifs

La dernière catégorie d'emballage est l'emballage actif qui possède un principe actif qui va agir sur le produit alimentaire ou sur son environnement afin de préserver les propriétés organoleptiques ou d'inhiber le développement de bactéries. Il est possible ainsi de classer ces emballages en deux sous catégories, les absorbeurs et les émetteurs. Les premiers ont la faculté d'interagir avec l'atmosphère du produit qui, avec le temps, peut le dégrader. On parle ici d'oxygène, de vapeur d'eau et de gaz carbonique qui sont les premières causes de dégradation des aliments (on reviendra sur le cas des bactéries un peu plus loin). En effet, il est possible avec les nanotechnologies d'insérer des particules au sein de l'emballage afin que celles-ci puissent capter les différents gaz lorsqu'ils traversent l'emballage [235,237]. Toutefois, la plupart de ces facteurs proviennent de l'environnement externe et nécessitent un emballage avec des propriétés barrières accrues. C'est dans cette optique que les nanocelluloses peuvent être utilisées puisqu'elles ont démontré des propriétés barrières à l'oxygène et l'eau supérieures aux cartons [149,238].

Le second type d'emballage actif possède dans son cas des molécules qui vont être relâchées au contact de l'aliment afin de le préserver ou d'empêcher le développement de micro-organismes comme les bactéries ou les champignons [236,239-243]. Le choix des molécules actives se fera en fonction de l'aliment et de l'application recherchée. Dans le cas de la viande, on utilisera davantage un principe visant à empêcher le développement des bactéries alors que pour les fruits, on pourrait utiliser soit le relargage de petites quantités d'éthylène pour aider au mûrissement ou au contraire l'utilisation d'antioxydant pour prolonger leur vie [237,244].

Dans notre cas, nous orienterons principalement nos recherches sur ce type d'emballage en nous appuyant sur les propriétés du polypyrrole vu précédemment comme principe actif, d'un possible emballage.

2.3 Bilan de la littérature

Cette revue de littérature retranscrit assez bien l'intérêt porté à la confection des composites à base de polypyrrole. Ces matériaux, intéressants à tout point de vue, peuvent être la clé des électroniques de demain. Ils doivent pour cela allier une grande capacité de stockage, une bonne conductivité et surtout s'inscrire dans un contexte de développement durable. Bien que les recherches soient nombreuses, les résultats ne sont pas suffisamment significatifs pour venir troubler l'hégémonie actuelle des batteries lithium. Pourtant, le polypyrrole apparaît comme une réelle source de motivation de par les propriétés qu'il laisse apercevoir. C'est donc sans étonnement que l'on a pu constater une hausse constante des recherches sur ce matériau. L'avenir passe peut-être par lui, mais une chose est sûre, c'est que seul, ce matériau ne peut fournir pleinement la totalité de ses propriétés. C'est pourquoi bon nombre de travaux l'utilisent dans des composites afin d'en tirer le meilleur. En ce sens, l'ajout de fibres naturelles, comme renfort, a démontré un fort potentiel. Nous nous sommes ainsi lancés sur cette voie avec pour objectif d'utiliser les nanofibrilles de cellulose oxydée par réaction au a-TEMPO, comme agent de renforcement. Elles ont démontré des propriétés mécaniques au-dessus de la moyenne, sans compter la présence du groupement carboxyle qui les rend davantage fonctionnelles. Leur présence est par là même, un atout dans l'optique de greffer le polypyrrole aux fibrilles de cellulose. Cette

option pourrait ainsi nous permettre d'améliorer la conductivité de ce type de composite par rapport à ce que l'on peut actuellement trouver. Le Tableau 2.3 résume les composites conducteurs actuels avec leur conductivité. Comme on peut le constater, la conductivité maximale atteinte jusqu'à présent n'est que de 10.4 S/cm obtenue par Sasso *et al.* [176] en 2010, à partir de NFC. Toutefois, nous avons pu constater au travers de cette revue de littérature que chaque condition de la réaction de polymérisation doit être optimisée afin d'exploiter au mieux le polypyrrole. Une proportion trop importante de PPy dans le composite, ainsi qu'un temps de polymérisation trop court ou trop long sera néfaste à la conductivité électrique du polymère. Le choix de l'oxydant et du contre-ion sera également primordial dans la quête d'une meilleure conductivité. Autant de paramètres qui en font un matériau complexe à maîtriser et auquel nous nous attacherons de répondre dans l'axe conducteur de cette thèse.

De plus, ce polymère a démontré des propriétés autres qu'électriques, qui demandent notre attention et seront explorées dans le deuxième axe de ce projet. Comme décrit précédemment, la tendance aux nouveaux emballages toujours plus Hi-tech bat son plein. Il apparaît au vu des propriétés de chacun de nos matériaux, que ce composite peut répondre pleinement à la demande en emballages actifs. Le polypyrrole a démontré par ses propriétés qu'il possédait un caractère antibactérien et antioxydant en plus d'être conducteur. De leur côté, les TOCN sont réputées pour avoir de très bonnes propriétés barrières au gaz. La combinaison de ces matériaux peut ainsi satisfaire aux problèmes soulevés par certains types d'emballage. Le caractère biodégradable et renouvelable de la cellulose sont des alliés de taille dans cette optique, car il entre dans un plan marketing écologique dicté par la tendance du moment, sur la préservation de la planète.

Tableau 2.3 Récapitulatif des différents composites et de leur conductivité relevée dans la littérature

Auteur, Année [Référence]	Renfort	Semi- conducteur	Oxydant	Temps de réaction	Meilleure conductivité (S/cm)
Lay, 2016, [182]	TOCN	PPy	FeCl ₃	3 h	5.2 x 10 ⁻²
Bober, 2014, [51]	TOCN	PPy	Fe(NO ₃) ₃	24 h	2 x 10 ⁻³
Bober, 2014, [51]	TOCN	PPy	AgNO ₃	7 jours	2 x 10 ⁻⁵
Müller, 2013, [178]	CB	PPy	FeCl ₃	4 h	1.2 x 10 ⁻²
Müller, 2013, [178]	CB	PPy	APS	4 h	2.7
Xu, 2013, [177]	CB	PPy	FeCl ₃	2 h	3.9
Zhang, 2013, [183]	Cellulose (Tunicier)	PPy	APS	6 h	1.4 x 10 ⁻³
Sasso, 2010, [175]	NFC	PPy	APS	2 h	10.4
Sasso, 2010, [175]	CMC	PPy	APS	2 h	7.9
Yin, 2000, [221]	CMC	PPy	FeCl ₃	24 h	1.1
Takamo, 2014, [222]	AC	PPy	FeCl ₃	24 h	3.6
Zare, 2014, [64]	Dextrine	PPy	APS	10 h	1.23
Hu, 2011, [4]	CB	PANi	APS	90 min	5 x 10 ⁻²
Luong, 2013, [3]	NFC	PANi	APS	24 h	1.8

Chapitre 3 - Objectifs et projet de recherche

Dans une première partie de notre projet de recherche, nous souhaitons développer le meilleur composite possible à partir de TOCN et de polypyrrole, en matière de conductivité, tout en conservant des propriétés mécaniques acceptables. En parallèle à nos recherches portant sur les nanocomposites conducteurs, nous avons envisagé d'explorer dans une deuxième partie, la possibilité d'utiliser notre composite polypyrrole-nanocellulose dans le domaine de l'emballage alimentaire. Ainsi nous pouvons définir les objectifs de la thèse comme étant :

- Valoriser les TOCN au travers de nouvelles applications dans le but d'apporter un nouvel élan à la filière des pâtes et papiers
- Développer un composite organique flexible avec la meilleure conductivité électrique possible en utilisant les propriétés d'un semi-conducteur, le polypyrrole
- Combiner les excellentes propriétés barrières des TOCN avec les propriétés actives du PPy dans l'optique d'explorer une possible application du composite comme emballage alimentaire

3.1 Axe conducteur

La première partie de notre projet s'appuie sur le fait que les matériaux composites semi-conducteurs peuvent offrir un grand nombre d'applications telles que les supercondensateurs, les capteurs et les biocapteurs, et pourraient bien devenir nos batteries de demain. En effet, l'importance du stockage d'énergie a atteint un niveau sans précédent, dû à la demande croissante en électronique portable toujours plus forte. Dans un avenir à court terme, les batteries actuelles devraient faire place à un nouveau type de batteries plus écologiques, plus efficaces et flexibles. L'utilisation des polymères semi-conducteurs apparaît comme la voie émergente, au vu du nombre de travaux publiés sur cette thématique. Nous nous sommes proposés dans ce travail de développer des systèmes polymériques simples, pouvant répondre aux besoins quotidiens, tout en intégrant le souci de la protection environnementale via l'utilisation de matériaux « verts » plus facilement

biodégradables. Cette démarche qui s'inscrit dans une réduction des déchets générés par l'homme, en substituant des dérivés issus de la pétrochimie par des matériaux cellulosiques, a pour objectif d'utiliser les TOCN dans une matrice de polypyrrole. Nous cherchons ainsi un moyen de valoriser les TOCN produites par notre laboratoire en développant des applications possibles de celles-ci. Ce type de matériaux cellulosique, qui est reconnu pour ses qualités de renforts, possède des groupements carboxyles de surface rendant très réactives les fibrilles. Nous souhaitons, par l'intermédiaire de cette fonctionnalisation, créer un lien covalent avec les chaînes de polypyrrole, ce qui n'a pas encore été réalisé couramment dans la littérature, dans le but d'améliorer les propriétés électriques du composite. Par conséquent, la majeure partie de ce projet sera consacrée à l'aspect conducteur du composite et à son optimisation. Cette section fait ainsi état des différentes optimisations qui pourront être apportées au composite TOCN-PPy afin d'améliorer ses caractéristiques électriques.

3.1.1 Ratio TOCN/Py

Le ratio TOCN/Py est le paramètre le plus importants puisque, de lui, va dépendre la tenue mécanique et la conductivité. Or, l'ensemble des travaux ont démontré que ces propriétés étaient antagonistes puisque leur amélioration se fait au détriment de l'autre [57,177]. Cela est dû à l'incorporation d'un renfort diélectrique (TOCN), qui augmente la résistance électrique lorsque sa proportion dans le composite s'accroît. Il faut donc assurer une tenue mécanique suffisante sans affecter de manière trop significative la conductivité.

3.1.2 Choix de l'oxydant

De nombreux oxydants ont été employés pour initier la polymérisation du pyrrole, mais seulement deux reviennent constamment dans la littérature. Il s'agit du chlorure de fer (III) et de l'ammonium persulfate [178]. Dans une moindre mesure, on peut trouver le nitrate d'argent, mais les résultats de son utilisation ne sont pas concluants pour des applications électriques [51]. Une étude comparative des oxydants serait intéressante afin d'évaluer l'impact de chacun sur les composites puisqu'aucun auteur n'utilise des protocoles identiques et il est donc difficile de déterminer lequel apparaît comme le meilleur.

3.1.3 Ratio Py/Oxydant

Après avoir déterminé l'agent oxydant approprié, le ratio monomère – oxydant est primordial, car de lui va dépendre la quantité de polypyrrole obtenus [177,178]. Une quantité trop faible d'oxydant pourra ainsi limiter la polymérisation (polymérisation très lente), mais favoriser la formation de longues chaînes. À l'inverse, un ratio en faveur de l'oxydant entrainera la formation de très nombreuses petites chaînes ce qui s'avère être limitant pour la conductivité. Une étude approfondie devra être menée afin d'évaluer le meilleur ratio possible dans l'optique d'une meilleure conductivité.

3.1.4 Temps de réaction

Le temps de polymérisation est peut-être le point le plus contesté par les chercheurs, puisqu'aucun temps n'a pu être réellement défini comme le plus efficace. Une partie s'attarde à dire que des temps courts (30-180 minutes) conduisent aux meilleures conductivités et qu'au-delà, celles-ci diminuent à cause des réactions parasites [7,57,182]. L'autre partie prétend que des temps longs (12 heures à une semaine) sont nécessaires pour obtenir des chaînes plus longues et terminer la polymérisation [51]. Le choix de l'oxydant, comme le nitrate d'argent a démontré pour sa part que des temps trop courts n'étaient pas suffisants pour obtenir une bonne polymérisation. Avec cet oxydant, un temps de réaction d'une semaine est nécessaire. Pour les autres, on tend généralement vers des paliers entre 30 et 60 minutes.

3.1.5 Température

Il est possible d'éliminer des températures de réaction nécessitant de chauffer lors de la polymérisation, car les études n'ont pas démontré d'effet positif sur la conductivité. La plupart des travaux se font à température ambiante, car c'est le procédé le plus simple à mettre en œuvre, ne nécessitant aucun coût supplémentaire et conduisant généralement à de bonnes conductivités [7,182]. Par le passé, plusieurs essais menés à 4 °C (ou moins), ont démontré une légère amélioration de la conductivité, mais ce point est très peu repris dans la littérature, certainement dans un souci pratique [57,177].

3.1.6 Choix du solvant de rinçage

Le solvant de rinçage apparaît également comme une étape importante du procédé puisqu'il peut réduire de manière significative la conductivité [4,184,185]. Celle-ci est dépendante du dopant assurant l'électroneutralité du composite. Avec un rinçage intense et dépendamment du solvant, le dopant peut être lessivé, entraînant une chute brutale de la conductivité. L'utilisation de solvant chloré apparaît comme idéale puisqu'il viendrait substituer les ions chlorure lessivés [186].

3.1.7 Lien covalent avec le N-cyanoéthylpyrrole

La formation d'un lien covalent entre les chaînes de polypyrrole et le renfort n'a jamais été explorée à des fins électriques. Toutefois plusieurs études rapportent la formation de liaison covalente via l'utilisation du N-cyanoéthylpyrrole sur un renfort d'alginate, pour la réalisation de biocapteurs [245,246]. Ces travaux reprennent le protocole de Naji *et al.* [224], premier à avoir mise au point le greffage du N-cyanoéthylpyrrole, en présence de NHS et EDC, sur un renfort doté de groupement carboxyle. Nous nous appuyerons sur ce protocole, qui apparaît comme le plus abouti pour réaliser un composite polypyrrole-nanocellulose avec des liens covalents.

3.2 Axe emballage

Dans la dernière partie de ce projet sur le développement d'un composite polypyrrole-nanocellulose, notre étude s'est élargie sur le potentiel d'utilisation de ce composite au secteur de l'emballage alimentaire. Une voie encore inexplorée pour ce type de composite, mais qui pourrait répondre à certaines problématiques de notre quotidien. Pour cela, nous souhaitons nous appuyer sur les points forts de chacun de nos matériaux. Les propriétés mécaniques et barrières aux gaz des TOCN d'un côté et le caractère hydrophobe associé au caractère antibactérien du polypyrrole de l'autre, peuvent ainsi donner une combinaison des plus attrayantes et ouvrir de nouvelles perspectives pour ces composites jusque là cantonner au domaine électrique.

En effet, les utilisations du polypyrrole se sont principalement cantonnées au domaine électrique de par le fait que c'est un semi-conducteur. Et bien que d'autres domaines, tels que la médecine, utilisent de plus en plus ce polymère, ce n'est pas le cas des emballages malgré ces propriétés physico-chimiques intéressantes. En effet, son caractère antibactérien et antioxydant [64] pourrait répondre à plusieurs problématiques auxquelles font face les industriels, comme le développement de bactéries à l'origine d'infections alimentaires.

Dans le même temps, l'utilisation de matériaux cellulosiques comme renfort permettrait de réduire la proportion de matière plastique non dégradable. En ce sens, on voit apparaître de plus en plus d'emballages écologiques, pour substituer certains plastiques [234,235], c'est le cas notamment des sacs en papier qui visent à réduire la quantité de sacs plastiques. Cependant, les matériaux cellulosiques de par leurs caractéristiques, ne peuvent répondre qu'à une petite part du marché des emballages. En effet, les matériaux cellulosiques perdent leur tenue mécanique au contact de l'eau (ou d'un milieu humide), ce qui limite les applications. Toutefois, pour des utilisations en milieu sec, ces matériaux présentent des propriétés mécaniques et barrières aux gaz très intéressantes. Ainsi, en appuyant sur le développement de notre composite dans l'axe conducteur, nous souhaitons mettre à profit la combinaison des TOCN avec le polypyrrole pour aboutir à une nourriture plus saine et un emballage plus écologique.

Chapitre 4 - Matériels & méthodes

Dans cette section, ne seront présentés que les matériaux et procédés ayant conduit aux résultats discutés dans le chapitre 6 (résultats complémentaires – axe conducteur). Les articles scientifiques I à V contiennent quant à eux la description des matériaux et des différentes méthodes s’y rapportant.

4.1 Matériels

4.1.1 Les matériaux cellulosiques

La production de TOCN s’effectue à partir d’une pâte Kraft blanchie de feuillus (65 % d’érable, 25 % de bouleau et 10 % de peuplier). Cette pâte Kraft est également dispersée pour obtenir une suspension homogène de fibrilles non oxydées (FNO).

4.1.1.1 Oxydation de la cellulose au a-TEMPO

Pour obtenir les TOCN, il est indispensable d’effectuer un prétraitement par l’intermédiaire d’une oxydation TEMPO, comme décrite précédemment. La formation de groupements carboxyles s’effectue grâce au système NaOCl/NaBr/4-acétamido-TEMPO, couplé à un système d’ultrasons. La réaction se déroule dans un sonoréacteur pilote mis en place au sein de notre laboratoire [15] (Figure 4.1) et permet l’oxydation de 500 grammes de pâte sèche par essais. Les quantités de réactif du 4-acétamido-TEMPO et de bromure de sodium sont ajustées en fonction du nombre de carboxyles souhaité, tandis que l’hypochlorite de sodium est ajouté en excès. Au cours de la réaction, le a-TEMPO et le bromure de sodium seront constamment régénérés alors que l’hypochlorite de sodium sera transformé en chlorure de sodium. Les conditions de pH basique (10-10.5) et de température (25 °C) sont rigoureusement contrôlées tout au long de l’oxydation. Après une heure et demie de réaction, celle-ci est stoppée par l’ajout de peroxyde d’hydrogène. La pâte oxydée est ensuite filtrée et rincée abondamment à l’eau afin d’éliminer les impuretés restantes. Les fibrilles oxydées sont conservées à 4 °C avant le dosage des groupements carboxyles, le calcul du taux de siccité et la défibrillation mécanique. L’utilisation des ultrasons permet de réduire le temps de réaction par deux, avec une

diminution d'un tiers des produits chimiques. Un système de recyclage du a-TEMPO peut également être mise en place afin de réaliser d'importantes économies sur la production. Ce système membranaire permet de récupérer plus de 90 % du a-TEMPO, mais ne fera pas l'objet d'une plus grande description pour des raisons de confidentialité. Dans le cadre de ce projet, nous avons produit des fibrilles oxydées (FO) de différents teneurs en carboxyles (700, 1380 et 1600 mmol/kg).

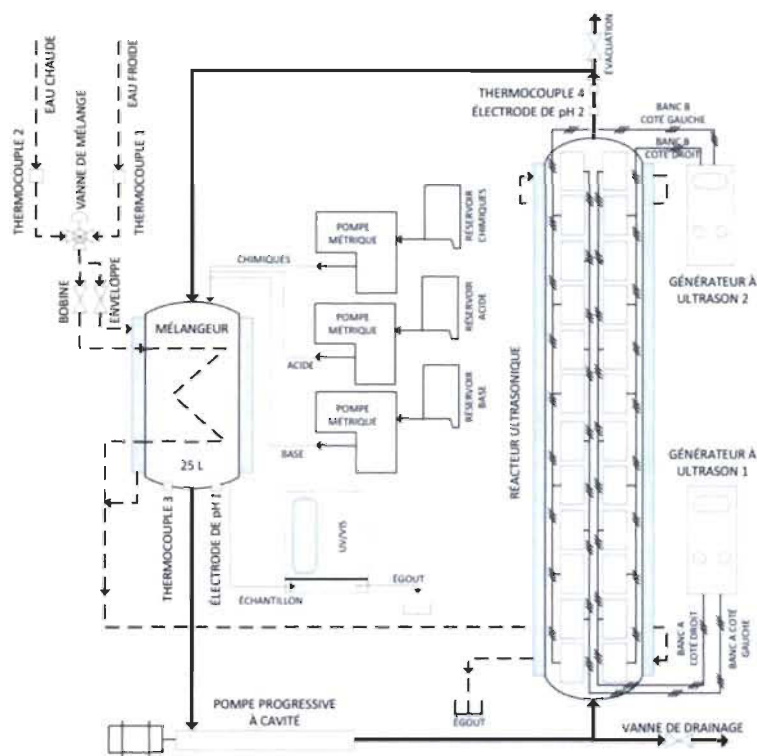


Figure 4.1 Schéma du sonoréacteur pilote [15]

4.1.1.2 Production des TOCN par défibrillation

Une étape de défibrillation mécanique est nécessaire après l'obtention des fibrilles oxydées afin de produire des TOCN. Une fois la siccité réalisée, il est possible de produire un gel de TOCN avec une siccité de 2.5 %. Pour cela, nous utilisons un disperseur (MK 2000/4) de la compagnie IKA Works, Inc. (USA) équivalent au masuko (Masuko Sangyo, Co., Ltd), pour la défibrillation des fibrilles par cisaillement. La pâte oxydée est placée dans un système fermé, contrôlé par une pompe qui permet d'alimenter le disperseur (Figure 4.2). Un système de refroidissement est nécessaire afin d'éviter une

altération des fibrilles due à la chaleur dégagée par le frottement des plaques du disperseur. La défibrillation s'effectue pendant une heure et demie avant de pouvoir récupérer le gel de TOCN.

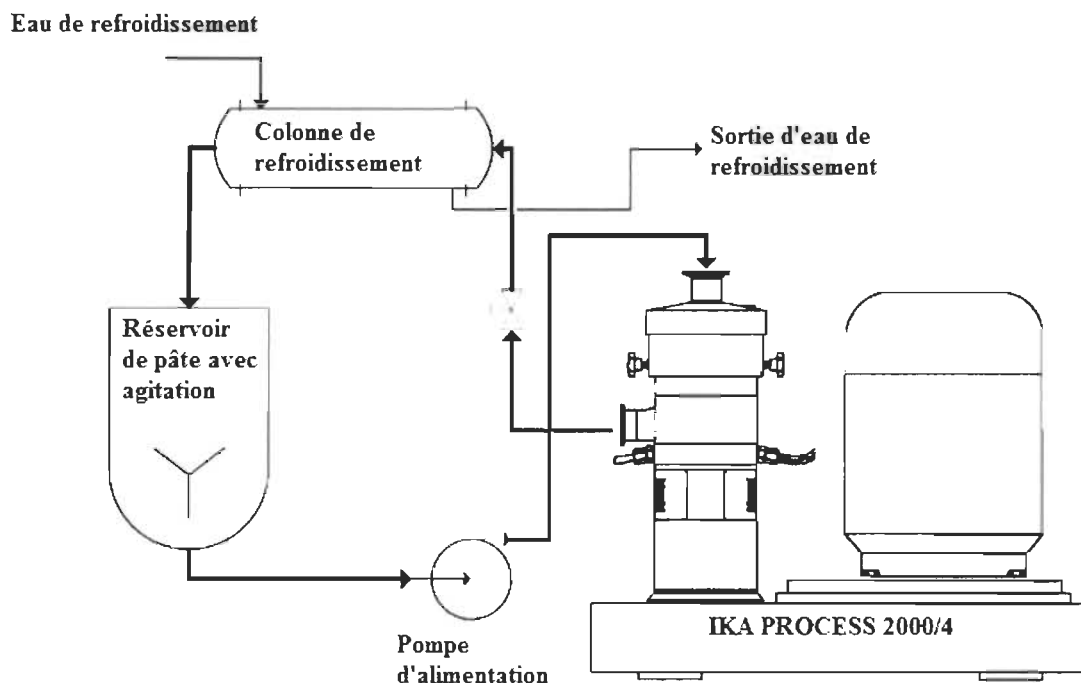


Figure 4.2 Procédé de séparation des fibrilles par un disperseur IKA

Bien que ce procédé soit intéressant à tout point de vue, il ne permet pas d'obtenir 100 % de nanofibrilles de cellulose, mais bien un mélange de 70 % de nanofibrilles et 30 % de microfibrilles [247]. Comme chaque procédé, il faut un traitement intense si l'on souhaite obtenir exclusivement ces nanofibrilles, ce qui les détériore en grande partie. Un système plus doux pour récupérer les nanofibrilles peut être mis en place, mais avec des rendements plus faibles. Il s'agit de réaliser une centrifugation de ce gel dilué afin de récupérer le surnageant. Les microfibrilles vont sédimenter à cause de leur poids tandis que les nanofibrilles vont rester en suspension. La totalité des nanofibrilles n'est cependant pas récupérable puisqu'une partie sédimente en même temps que les microfibrilles. Les nanofibrilles récupérées via ce procédé se feront sous l'appellation TOCN.

4.1.2 Le Polypyrrole

La synthèse du polypyrrole s'effectue par voie chimique. L'initiation de la polymérisation radicalaire nécessite l'utilisation d'un agent oxydant qui engendre la transformation du pyrrole en polypyrrole. L'agent oxydant que nous avons préconisé est le chlorure de fer (III) fourni par Sigma-Aldrich. La réaction se passe en milieu aqueux et la solution vire au noir lorsque le polymère est synthétisé. Le polypyrrole est ensuite filtré sur Büchner avant d'être rincé abondamment et séché. Le monomère de pyrrole a été fourni par la société Sigma-Aldrich et utilisé tel quel (pureté 98 %).

4.2 Méthodes

4.2.1 Les procédés – Axe conducteur

Comme évoqué précédemment, cette section contient uniquement les procédés ayant conduit aux résultats complémentaires présentés dans le chapitre 6. L'ensemble des autres procédés est déjà décrit dans chacun des articles présentés.

4.2.1.1 Conditions opératoires

Le monomère de pyrrole est ajouté à la suspension cellulosique diluée à 0.5 %, auquel est ajouté de l'acide chlorhydrique 1 M afin d'acidifier le milieu pour favoriser par la suite la conductivité du polymère. La réaction se déroule à température ambiante ou dans un bain de glace pour obtenir une température de $\sim 3-4^{\circ}\text{C}$. Après 10 minutes d'agitation, l'oxydant (FeCl_3) est ajouté en concentration souhaitée pour différents temps de réaction. La solution est ensuite filtrée sur büchner et abondamment rincée à l'eau distillée ou avec divers solvants tels que l'acide chlorhydrique, le chlorure de sodium, le méthanol ou encore l'acétone. Les films sont ensuite placés pour un temps défini dans une solution de HCl 0.1 M afin d'apporter davantage de contre-ions au polymère. Les films obtenus sont séchés entre deux plaques chauffantes pour une durée supérieure à 30 minutes en fonction de la quantité d'eau présente dans le film. Selon le besoin des essais, nous avons calandré les films. Dans le Tableau 4.1, est énuméré l'ensemble des paramètres que nous avons fait varier au cours des essais.

4.2.1.2 Optimisation des conditions

Au cours de nos travaux, nous avons testé plusieurs matériaux cellulosique tels que les FNO qui correspondent aux fibres non oxydées issues de la pâte Kraft tandis que les FO₇₀₀ et FO₁₃₈₀ correspondent aux fibres oxydées TEMPO avec des taux de carboxyles respectivement de 700 ± 20 et 1380 ± 30 mmol/kg. Les TOCN sont les nanofibrilles (1600 ± 50 mmol/kg) obtenues après le prétraitement TEMPO et le traitement mécanique. Après centrifugation de ce gel, nous avons obtenu les TOCNc.

Tableau 4.1 Variation des paramètres au cours des essais

Paramètres	Conditions
Choix des fibres	FNO, FO ₇₀₀ , FO ₁₃₈₀ , TOCN, TOCNc
Ratio Py - TOCN	1/2 – 10/1
Ratio Py - Oxydant	1/4 – 5/1
Temps de réaction	1 min - 4 h
Température	3 °C ; 24 °C
Solvant de rinçage	HCl (0.1M), NaCl (1 M), acétone, méthanol
Temps de trempage (HCl)	1 - 48 h
Calandrage	T _{amb} ; T _{50°C} ; T _{100°C}

4.2.2 Caractérisations

4.2.2.1 Microscopie

- *Microscopie électronique à balayage (MEB)*

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet d'explorer la surface d'un échantillon avec des résolutions allant jusqu'à quelques nanomètres. Le principe repose sur l'émission d'un faisceau d'électrons par une cathode, qui balaye la surface de l'échantillon. Les électrons incidents interagissent avec la surface de l'échantillon et conduisent à l'émission de nouveaux faisceaux d'électrons rétrodiffusés

et secondaires (Figure 4.3). Chaque faisceau possédant sa propre énergie et sa propre localisation dans l'espace permet de construire une image virtuelle, point par point, de la topographie de l'échantillon. L'échantillon doit être conducteur afin de permettre une émission accrue d'électrons secondaires et peut être métallisé, si cela est nécessaire, avec un mélange or/platine. Les observations ont été réalisées par Agnès Lejeune à l'aide d'un microscope JEOL JSM-5500 (Tokyo, Japon).

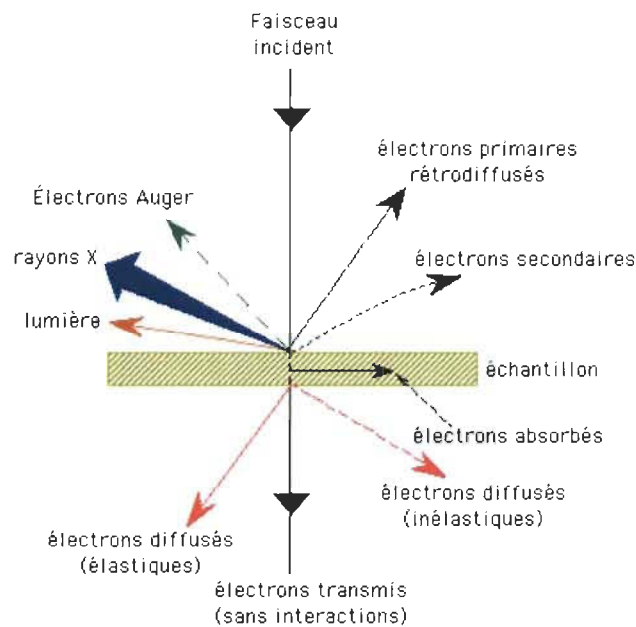


Figure 4.3 Schéma de l'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon
[21, p. 212]

4.2.2.2 Caractérisation physique

- *Essai de traction*

Les essais de traction ont pour but de caractériser les contraintes et les déformations des matériaux. Ces essais destructifs sont pratiqués sur des éprouvettes (Figure 4.4), à température ambiante et sous atmosphère contrôlée. Il consiste à imposer une déformation croissante à vitesse constante et à mesurer l'effort nécessaire pour imposer cette déformation. On mesure ainsi le degré de résistance à la rupture d'un matériau sous la contrainte.

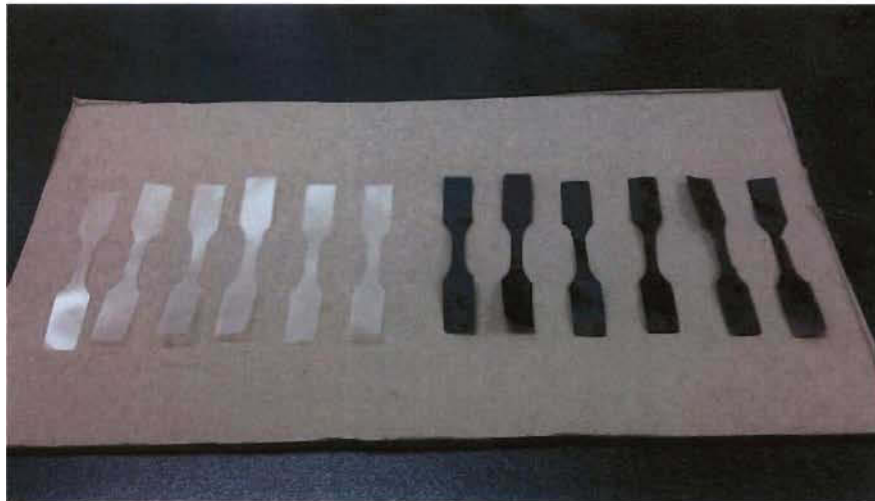


Figure 4.4 Photo d'éprouvette de TOCN (gauche) et du composite multicouche TOCN-PPy (droite)

L'éprouvette est tenue en deux points par les mors de l'appareil (Instron) (Figure 4.5). Elle est alors étirée à vitesse constante (10 mm/min), et on enregistre la force de traction nécessaire en fonction de l'allongement.

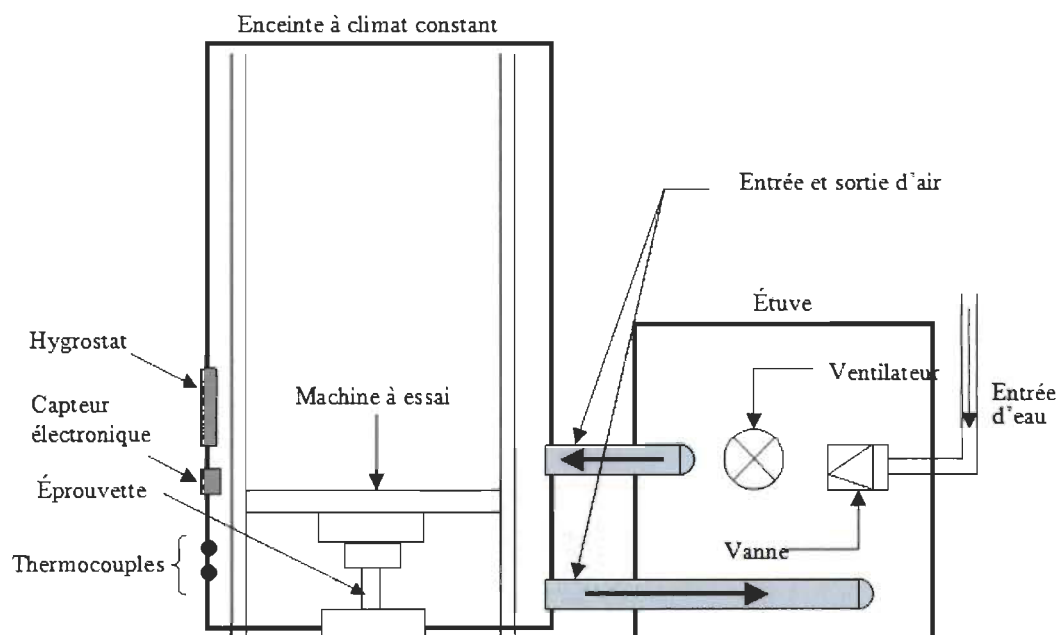


Figure 4.5 Schéma d'un dispositif pour les tests de traction mécanique

Une courbe dite de traction est obtenue (Figure 4.6), à partir de laquelle il est possible de déduire les caractéristiques suivantes :

- Le module de Young (Pa) ou module d'élasticité issu de la déformation élastique.
- La résistance à la traction (Pa) qui est la contrainte maximale atteinte en cours d'essais.
- L'allongement à la rupture (%) qui correspond à la déformation de la zone utile atteinte lors de la rupture.

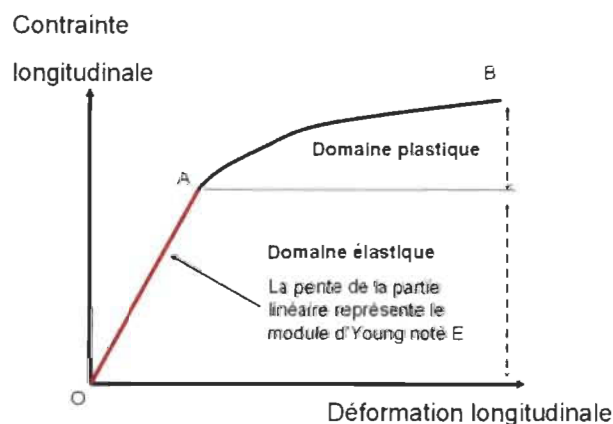


Figure 4.6 Allure de la courbe contrainte-déformation en traction [248]

- **Surface spécifique**

La surface spécifique d'un matériau peut être estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée à pression et à température connues. Les molécules de gaz adsorbées ont en effet tendance à former une fine couche qui recouvre toute la surface du solide. L'analyse permet ainsi d'obtenir, la surface spécifique et la distribution de ses pores en fonction de leur taille. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET). Dans notre étude, la détermination de la surface spécifique a été effectuée à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à l'aide d'un analyseur d'adsorption de gaz Autosorb 1, Quantachrome (Figure 4.7). Avant de procéder aux mesures, l'eau des échantillons est éliminée par dégazage sous vide (pression inférieure à 10^{-6} Torr) à 90 °C durant plusieurs heures.



Figure 4.7 Porosimètre Autosorb 1 de chez Quantachrome

4.2.2.3 Caractérisation physico-chimique

- *Dosages des groupements carboxyles*

La quantité de groupements carboxyles a été déterminée avec un titrage conductimétrique basé sur la méthode de Katz *et al.* [249]. Un échantillon de pâte oxydée est mis en suspension deux fois dans une solution de HCl 0,1 M durant 45 min. Par la suite, la pâte est filtrée et lavée avec 500 mL d'eau déminéralisée, avant d'être mise en suspension dans 450 mL de solution de chlorure de sodium 0,001 M et 10 mL d'acide chlorhydrique 0,1 M pour le titrage conductimétrique. Le titrage a été effectué en utilisant un titreur automatique (Brinkmann, modèle Metrohm) et un conductimètre (Thermo Orion, modèle 150) couplés à un ordinateur. À la suite du titrage, la quantité de groupements carboxyles est calculée à partir des points d'équivalence et de la masse de l'échantillon analysé.

- *Angle de contact*

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler à la surface d'un matériau par mouillabilité. Cette méthode, basée sur la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat, permet de déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe de cette surface (Figure 4.8). Elle peut également permettre de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide. Plus les interactions

entre le liquide et le solide seront importantes et plus l'angle de contact sera faible. On parlera alors de mouillage partiel ou complet. Dans notre cas, les essais ont été réalisés à partir d'un FTA4000 Microdrop Analyzer. Plusieurs répétitions ont été effectuées pour chaque échantillon en utilisant de l'eau distillée comme liquide. Le volume des gouttes déposées était compris entre 2.4 et $3.3 \times 10^{-2} \mu\text{L}$. Des tests de mouillage ont également été réalisés sur une durée de 90 secondes, en se basant sur le même principe.

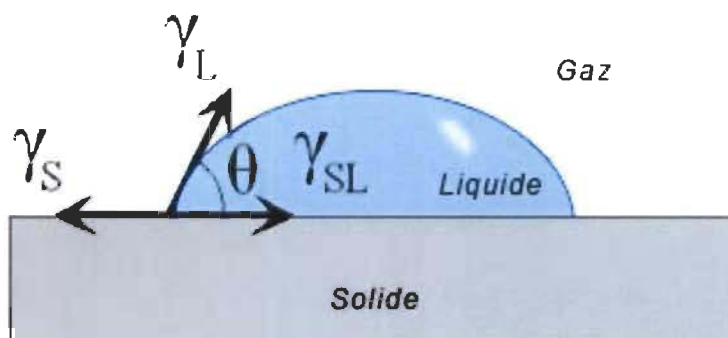


Figure 4.8 Goutte de liquide posée sur une surface solide en formant un angle de contact à l'équilibre θ

4.2.2.4 Caractérisation électrique

- *Mesure de conductivité électrique*

Pour déterminer la résistivité d'une couche mince ayant une épaisseur maximale de l'ordre du millimètre [22, p. 95], nous avons utilisé la méthode dite des « 4-pointes » car quatre pointes sont utilisées pour mesurer de résistivité de l'échantillon (Figure 4.9). Le principe est simple, un courant est imposé entre les deux pointes extérieures, tandis que la tension est mesurée entre les pointes intérieures. Pour cela, nous avons utilisé un appareil à 4-pointes de la marque JANDEL Restest (Figure 4.10). Les 4 pointes de la sonde sont en carbure de tungstène et ont un diamètre de 0.5 mm. Dans notre cas, les pointes sont toutes espacées de 1 mm.

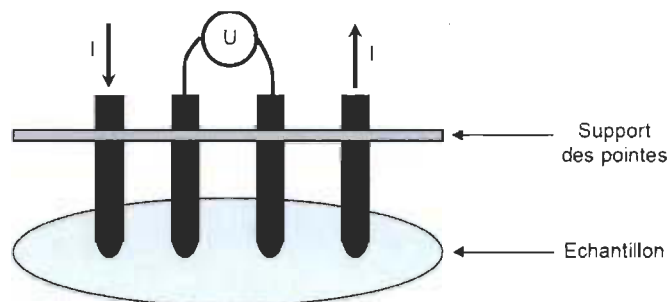


Figure 4.9 Principe de fonctionnement d'un appareil 4-pointes [22, p. 96]

Grâce à la résistance surfacique (R_s) et l'épaisseur du film (t , en cm), il est ensuite possible de calculer la résistivité (ρ) par l'équation suivante (Éq. 4.1) :

$$\rho = R_s \cdot t \quad \text{Éq. 4.1}$$

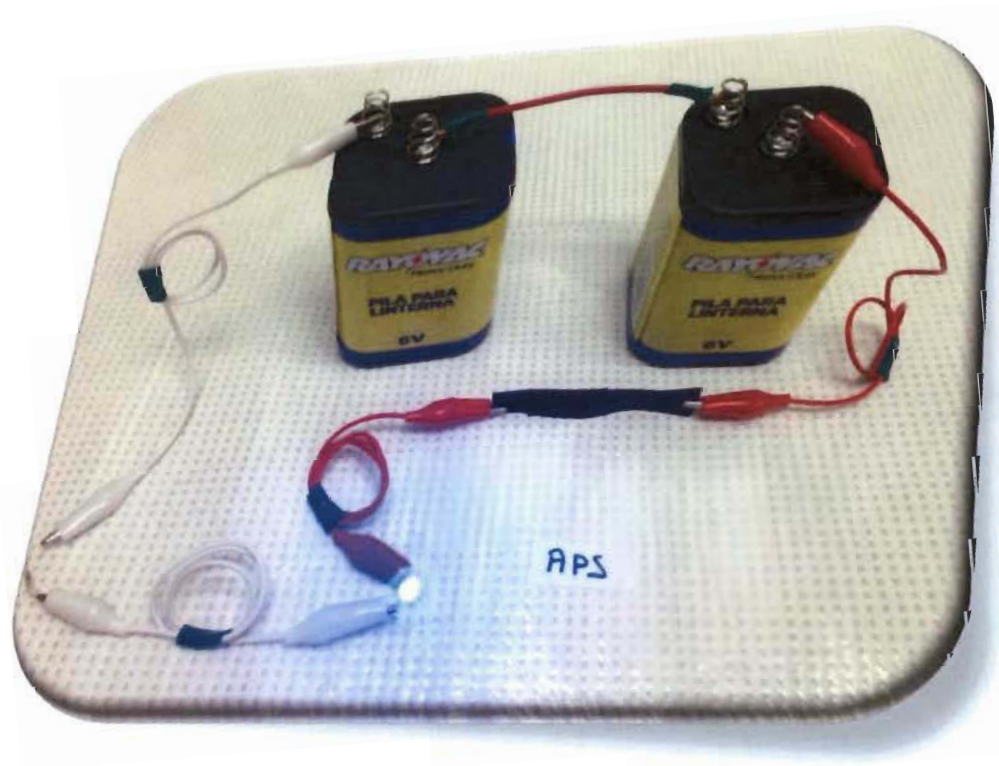
À partir de la résistivité (ρ , Ω /cm), on peut déterminer la conductivité (σ , S/cm) selon l'équation suivante (Éq. 4.2) :

$$\sigma = 1/\rho \quad \text{Éq. 4.2}$$



Figure 4.10 Appareil Jandel Restest avec la sonde 4-pointes

Axe Conducteur



Chapitre 5 à 9

Chapitre 5 - ARTICLE SCIENTIFIQUE I, Axe conducteur

5.1 Avant-propos

L'article scientifique I a pour titre anglophone : « Oxidizer influence on organic flexible conductive composite properties ». Il s'agit du premier article de l'axe conducteur et s'attarde à poser les bases sur le choix de l'oxydant employé pour la confection du composite polypyrrole-TOCN. Il a fait l'objet d'une communication à la conférence technique SAMPE Long Beach (Mai 2016) et a été accepté pour publication par le journal « Society for the Advancement of Material and Process Engineering Journal » (2016).

Dans cet article nous avons ainsi choisi la nomenclature CNF comme appellation pour nos nanofibres de cellulose oxydée par réaction au a-TEMPO.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont dans l'ordre :

Benoit Bideau, M.Sc.A

Étudiant au doctorat en science et génies des matériaux lignocellulosiques

Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie, biochimie et physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Benoit.bideau@uqtr.ca

Lucie Cherpozat, B.Sc

Étudiante en licence de chimie

IUT Moselle-Est, Université de Lorraine, 12 rue Victor Demange, 57500 Saint-Avold, Lorraine, France

Courriel : Lucie.cherpozat@uqtr.ca

Eric Loranger, Ph.D.

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance

Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Eric.lorangerl@uqtr.ca

Claude Daneault, Ph.D.

Co- Directeur de thèse

Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Claude.Daneault@uqtr.ca

Contribution des auteurs : M. Bideau est le principal auteur de cet article et a effectué une partie des expériences scientifiques et de développements associés. Mlle Cherpozat a participé à la réalisation des travaux scientifiques ainsi qu'à l'élaboration d'une partie des résultats. M. Loranger est le directeur de cette recherche et M. Daneault en est le codirecteur.

5.2 Résumé

Dans cette étude, des matériaux composites ont été synthétisés à partir de nanofibres de cellulose oxydée (CNF) et de polypyrrole (PPy). La polymérisation du PPy a été initiée à l'aide de différents agents oxydants tels que le chlorure de fer (III) (FeCl_3), le persulfate d'ammonium (APS), le dichromate de potassium (PDC), l'ozone (O_3), le nitrate d'argent (AgNO_3) ou encore le nitrate ferrique ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), dans une solution de CNF/Pyrrrole. L'influence des différents oxydants sur les propriétés des composites a été étudiée par spectroscopie FTIR-ATR, par microscopie électronique à balayage (MEB), par analyse thermogravimétrique, et par des essais de résistance à la traction ainsi que des mesures de conductivité électrique. Ces résultats nous ont permis de mettre en évidence que les caractéristiques des composites CNF/PPy sont en partie liées à la morphologie des particules de polypyrrole. Nous avons constaté qu'un meilleur revêtement de PPy permet d'obtenir une meilleure conductivité ainsi qu'une protection thermique accrue. Nos résultats nous démontrent qu'il est possible d'initier la polymérisation du pyrrole à partir d'un gaz, l'ozone, même si les propriétés résultantes sont relativement faibles par rapport aux autres composites synthétisés. L'utilisation du persulfate d'ammonium comme agent oxydant, confère de meilleures propriétés au composite CNF/PPy. Des applications potentielles telles que les biocapteurs utilisant des électrodes souples peuvent être envisagées.

5.3 Abstract

In this study, composite materials were fabricated from oxidised cellulosic nanofibres (CNF) and polypyrrole (PPy) particles. The polymerisation of PPy was realised in CNF/Pyrrrole solution by using ferric chloride (FeCl_3), ammonium persulfate (APS), potassium dichromate (PDC), ozone (O_3), silver nitrate (AgNO_3), or ferric nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) as oxidising agents. The influence of the different oxidising agents on the composite films properties was investigated through Fourier transform infrared attenuated total reflectance spectroscopy, scanning electron microscopy, tensile strength, thermogravimetric analysis, and electrical measurements. These methods allowed us to determine that the characteristics of the CNF/PPy films are strongly dependent on the PPy particles' morphology. From our observations, we have noted that better PPy coating allows better conductivity and increased thermal protection. Moreover, we have demonstrated that it was possible to get a composite from oxidant gas (ozone) even if the resulting properties were relatively weak in comparison to the other films. Thus, the use of APS as an oxidiser yielded the best properties of the CNF/PPy composite. Potential applications enable uses such as biosensors or flexible electrodes.

5.4 Introduction

During the past decade, a growing interest in the study and development of nanoscale materials, especially bionanocomposites, was observed. The demand for smaller and less polluting materials with good performance has significantly increased in many different fields such as electronics and the automotive industry [1]. In order to respond to this increasing demand, many conductive polymers, such as polyacetylene, polyaniline, polythiophene, and polypyrrole (PPy) have been extensively studied [2]. These polymers are used for their physical and electroconductive properties for applications [3-4] such as batteries, molecular electronic devices, sensors, solid phase extractions, and light-emitting diodes, among others. PPy stands out from the other semiconductors because of its functional properties. This organic semiconductor has interesting biocompatibility as well as great thermal and environmental stability [5]. Moreover, good conductivity and ease of fabrication through radical polymerisation

coupled with an oxidising agent, further increase interest in this polymer. The morphology (size and shape) of PPy particles can influence the properties of the material they compose, such as describe by Shinde *et al.* [1], where the electrochemical performances of electrodes were enhanced by the increased surface area of PPy. Unfortunately, PPy exhibits poor mechanical properties, which limit its applications. In order to overcome this problem, the introduction of natural compounds with good mechanical properties into the PPy matrix as reinforcement, such as dextrine [6], bacterial cellulose [7-9], algal cellulose [10-12], carboxymethylcellulose [13], chitosan [14], or cellulose nanofibers [15] has been studied. These materials attract great interest since they all come from renewable resources. Among them, cellulose, which is the most abundant organic polymer, is inexpensive, relatively easy to process, renewable, and biodegradable. This has led to growing interest in recent years in cellulose nanofibres (CNF). The size of the fibres depends mainly on the production process. Different treatment processes for the production of CNF currently exist, such as mechanical treatment (powerful fibrillation using grinding) or chemical treatment (acid hydrolysis, TEMPO oxidation, and sonocatalysed TEMPO oxidation).

In this work, we have investigated the use of cellulose nanofibres as reinforcements in a bionanocomposite. In our research, the cellulose nanofibres were obtained by a sonocatalysed TEMPO oxidation reaction on Kraft wood pulp [16]. The presence of many surface carboxylate groups may contribute to a better adsorption of PPy chains on natural fibres, owing to electrostatic interactions. Moreover, owing to the nanoscale dimension, the interest in using CNF is oriented towards fibre entanglement, which forms a specific network, and which has strongly contributed to the enhancement of mechanical properties of our composites. The deposition of PPy nanoparticles occurs when a CNF film is dipped into an oxidative solution, in presence of pyrrole. Different oxidising agents can be used to initiate the polymerisation, such as ferric chloride (FeCl_3), ammonium persulfate (APS), potassium dichromate (PDC), ozone (O_3), silver nitrate (AgNO_3), or ferric nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$). The aim of this paper is to study the influence of six different oxidising agents on the PPy particle morphologies and obtained film properties. The study will also highlight the best film given possible applications.

5.5 Experimental section

5.5.1 Materials

Pyrrole (98 %), iron III chloride (97 %), APS (98 %), PDC (99 %), and AgNO_3 (99 %) were purchased from Sigma Aldrich and used as received. Nitrate ferric nonahydrate (98 %) was purchased from Fisher and hydrochloric acid (HCl) was purchased from VWR. O_3 gas was produced from oxygen inert gas (Praxair) in an ozone generator (OZAT CFV-3) from Ozonia.

As described earlier, the cellulose nanofibre gel was produced from bleached Kraft wood pulp at a concentration of 2.5 wt% (Figure 5.1a). Nanofibres obtained by TEMPO oxidation are advantageous, as the reaction is regioselective and chemically modifies the primary alcohol into a carboxyl functional group. This reaction preserves the amorphous and crystalline domains of fibres [15]. The nanofibres gel used is composed of micro- and nanofibres. The ratio was estimated as 30% of long and 70% of short fibres (CNF) with an average width and length of approximately 3.5 ± 1.0 and 306 ± 112 nm, respectively [17]. As seen in Figure 1b, the fibres are mostly entangled and form a rather tight network. The use of ultrasound with this TEMPO oxidation reduces the quantity of reagent used in the reaction, but a small decrease in the polymerisation degree, an increase the carboxylate rate (~30%), and an increase in the CNF ratio were observed [18]. However, ultrasounds allow a high carboxylate content of the nanofibres. The carboxyl content was measured as 1600 mmol/kg and the polymerisation degree was estimated at ~200 [15,17,18].

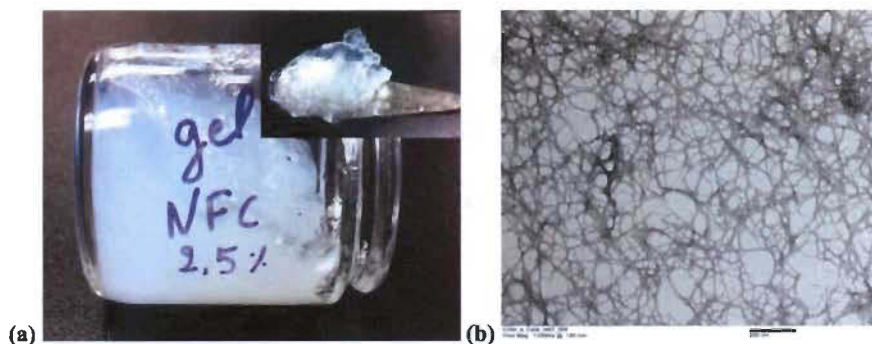


Figure 5.1 (a) CNF suspension (2.5 wt %) produced by TEMPO oxidation; (b) TEM image of a CNF suspension (0.5 wt %)

5.5.2 Methods

5.5.2.1 Preparation of composites

Figure 5.2 presents the synthetic pathway of the CNF/PPy composite. For each composite synthesis, 75 mL at 0.5% of CNF solution and 2 mL of Pyrrole (0.028 mol) were added to a beaker. The mixture was then stirred for 10 min before each oxidant solution (FeCl_3 , APS, PDC, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and AgNO_3) of 0.2 mol/L was added. The mixture was stirred for an additional 30 min before turning black, thus showing polymerisation, with the exception of AgNO_3 (green colour), which was stirred for one week. After the required time, the polymerisation of pyrrole monomers stopped when the suspension was filtered with a Büchner filter and rinsed thoroughly with distilled water. The resulting film was then placed in an HCl solution of 0.1 mol/L until it dried between two hot plates heated at 93 °C for 30 min. HCl dopes the PPy chains via the chloride ion. The films realised with PDC use the same method with only one exception: after the PDC addition, the polymerisation needs to be initiated by a few drops of 0.5 mol/L sulfuric acid (H_2SO_4).

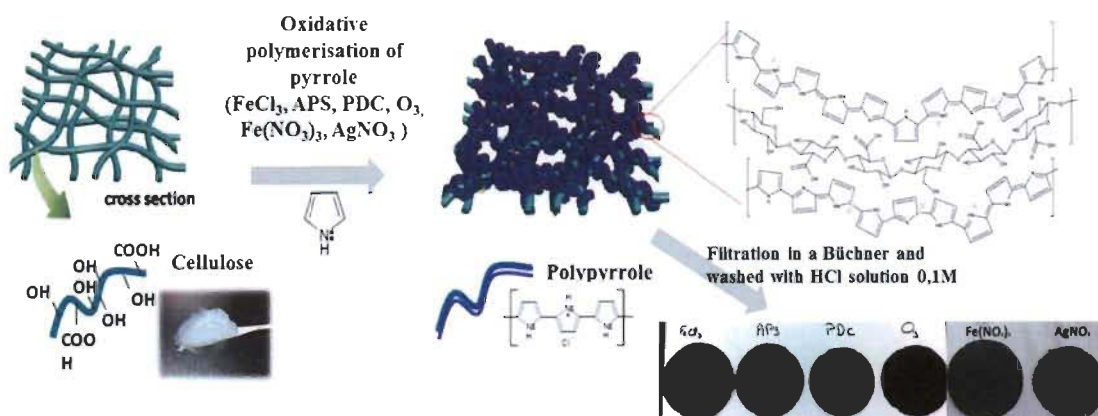


Figure 5.2 Synthetic pathway of CNF/PPy composite

The method to synthesise the CNF/PPy – Ozone (O_3) films is slightly different because O_3 only exists as a gas at room temperature. The CNF/Py solution was placed in a cylindrical flask equipped with a fritted glass septum in the middle and with inlet and outlet valves and tubes at the top of the cylinder connected to O_3 gas. The gas was bubbled into the solution for 18 min (to deliver the same concentration of 0.2 mol/L), stirred for

30 min before being filtered with a Büchner filter, and finally placed in the HCl solution (0.1 mol/L), as with the other composites.

5.5.2.2 Characterization

The samples were conditioned in controlled environment room (25 °C, 50% RH) for 24 h before all the characterisation procedures. The basis weight of each sample was determined by weighing samples with a precision scale (± 0.001 g). The data given is an average value of six measurements. The thickness was measured by image analysis on the cross-sections analysed with SEM. The ImageJ[®] software was used to obtain average thickness values of at least five measurements.

Infrared spectra were recorded for each composite in attenuated total reflectance (ATR) mode at room temperature on a Nicolet IS10 Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer (ThermoScientific) equipped with a diamond/ZnSe crystal. Each spectrum was acquired in the range of 4000–600 cm^{-1} from 16 scans with a resolution of 4 cm^{-1} . Duplicates of each sample were analysed at five different points. The surface morphology of samples was studied using scanning electron microscopy (SEM) (JEOL-JSM 5500). The CNF/PPy samples did not require gold plating, as they were sufficiently conductive. The images were acquired in secondary electron mode at a beam current of 100 μA with an accelerating voltage of 15 kV.

The roughness of each sample was analysed with an Optical Profiler from Veeco Wyko (NT1100) with a 5.0X objective and a 1.0 field of view (FOV). The measurements were performed in vertical scanning interferometry mode. Ra is the arithmetic mean of the absolute values, which is calculated using the formula (Éq. 5.1):

$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad \text{Éq. 5.1}$$

The tensile strength of the CNF/PPy was measured on a universal testing machine (Instron 4201) at room temperature. The elongation at break and Young's modulus of these samples were, therefore, determined from the stress–strain curves. The samples used in these measurements were cut from the cast film with 25 mm in length, 10 mm in width,

and with a thickness in the range of 0.04–0.11 mm. The average value of six replicates for each sample was collected.

Thermal stability analysis of the samples was carried out using a Perkin-Elmer (Pyris Diamond) Thermal analyser. Each composite sample was heated in open alumina pans from 25 to 600 °C, under a nitrogen atmosphere, at a heating rate of 10 °C/min. Then, the samples were heated from 600 to 950 °C under air at a heating rate of 15 °C/min.

The electrical resistance and conductivity of the samples were analysed at room temperature by a two-point system method with a B2902A Precision Source/Measure Unit from Keysight technologies. The system is equipped with four cables in order to reduce the blank resistance to 0.0058 Ω , which was considered negligible compared to the resistance of our samples. Each measurement was composed of 101 points to generate a curve, of which the slope is the sample electric resistance. The resistance (R , Ω), length (L , cm), width (w , cm), and thickness (t , cm) were used to calculate the specific resistivity ρ (Éq. 5.2) and the conductivity, r in $S \cdot cm^{-1}$ (Éq. 5.3). The average value of three replicates for each sample was collected and reported as results.

$$\rho = R \cdot L / (w \cdot t) \quad \text{Éq. 5.2}$$

$$r = 1 / \rho \quad \text{Éq. 5.3}$$

5.6 Results

5.6.1 FT-IR Analysis

Figure 5.3 shows a comparison of the spectra of six composites according to the oxidant used to initiate polymerisation. All these spectra are nearly identical with a few small exceptions. It is possible to note the characteristic peaks of both base products, which are cellulose and PPy. The peaks around 1050 cm^{-1} are attributable to the C-O-C ether cellulose bonds, while those around 1150 cm^{-1} are assigned to the C=N bonds. The peaks at 1525 and 1410 cm^{-1} are due to C=C and C-N stretching vibrations [19]. The PDC curve does not present the peak at 1700 cm^{-1} , owing to the PPy coating, which hides the cellulose fibres. A difference between the spectrum of ozone and the other five is in the

area around 1550 cm^{-1} . Indeed, the characteristic peaks of PPy are not present, unlike the 1700 cm^{-1} peak corresponding the C=O stretching vibrations of cellulose. We know that ozone has a strong oxidising power on cellulose since it is used to bleach chemical pulp. We can therefore assume that it interacts directly with the cellulose fibres and oxidises them, which would explain why we have a very intense peak around 1700 cm^{-1} that could be attributed to the carboxyl groups of cellulose. Moreover, it is possible that the ozone gas oxidises the PPy chains and affects the conjugate system. The introduction of alcohol groups by ozone on PPy chains leads to a loss of C=C bonds (not visible peak) and would coincide with the most intense peak at 3300 and 2900 cm^{-1} , in the visible spectrum (d).

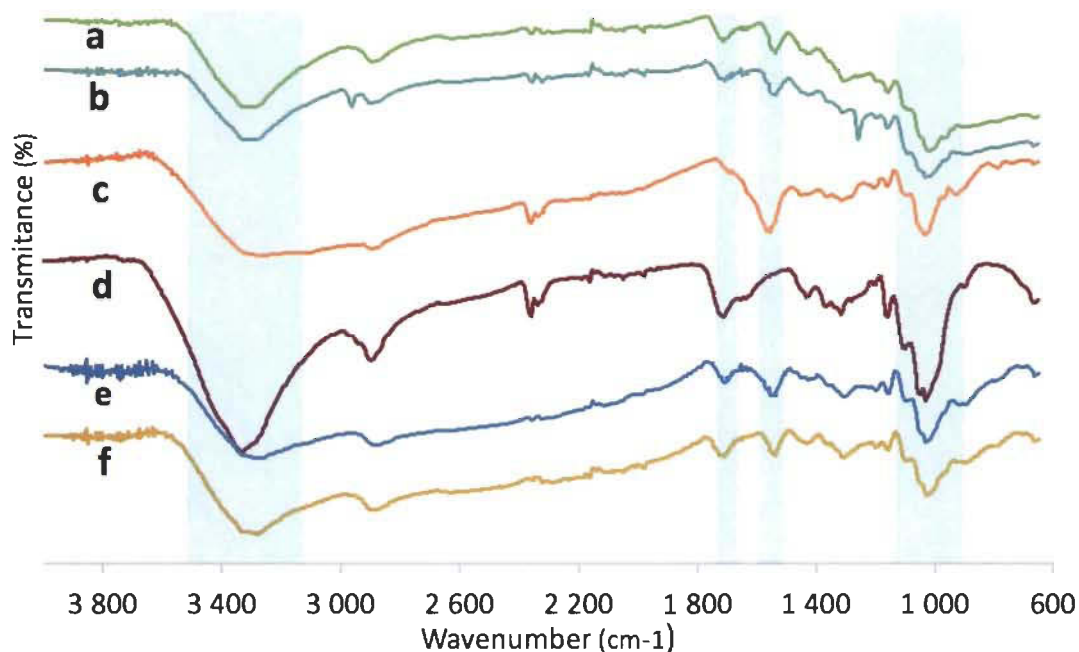


Figure 5.3 FT-IR spectrum of composite films made with FeCl_3 (a), APS (b), PDC (c), O_3 (d), AgNO_3 (e) and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (f) as oxidizer

5.6.2 SEM Analysis

Polymerisation of pyrrole will directly influence the characteristics and properties of its polymer, PPy. Thus, we wish to highlight the impact that different oxidants can have in the polymerisation step. In that sense, we have seen that the initiation of the polymerisation is different depending on the oxidant used. In the presence of iron chloride and ferric nitrate, polymerisation resulted in a colour change of the solution to black, a

few seconds after the addition of the oxidant. In the presence of PDC, there was no colour change, because in this form, the oxidising agent does not allow the initiation of the polymerisation. This reaction requires the use of sulfuric acid solution (a few drops at low concentration are enough) to create chromic acid, which instantly initiates the polymerisation. For these three reactions, we have observed precipitation of the cellulose in solution from the acidic pH of the oxidising solutions. This is a known phenomenon in cellulose fibre behaviour. The use of APS leads to slower initiation as the observed transition from a clear solution to green, then black, occurs after a few minutes. In the case of silver nitrate, the colour of the solution remains green even after weeks of agitation. Polymerisation does not appear to be complete with this oxidant. Finally, the ozone is not in solution, unlike other oxidising agents, but as a gas. The solution turned green during the bubbling of ozone, so we had to wait 20–30 min before we saw the changeover to black in solution. As for APS, initiation took several minutes before one could observe the change from green to black. We have noticed in the first place that these six oxidants did not initiate the polymerisation of pyrrole under the same kinetics, which has great importance on the size and distribution of the PPy particles. Therefore, to better understand the distribution and particle size of PPy, and to determine the impact of oxidants on the polymerisation of PPy chains, we analysed our samples by SEM. Figure 5.4 shows the different films that PPy was polymerised into with FeCl_3 , APS, PDC, O_3 , AgNO_3 , and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

At first, we can see that all samples were completely covered by PPy particles. PPy presents different morphology (from compact mud-like to highly porous nanoparticles) depending on the oxidant used. For the $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and PDC films, the surface shows rugged morphology, which resembles a ‘cauliflower’ shape in the case of PDC, whereas in the case of iron chloride and APS, it would be described as ‘muddy’. The aspects of films from ozone and silver nitrate are relatively different because the former is like wool while the latter appears more disorganized. However, the deposition of the particles was uniform on the entire surface of the composite and the particle size seems regular in each sample.

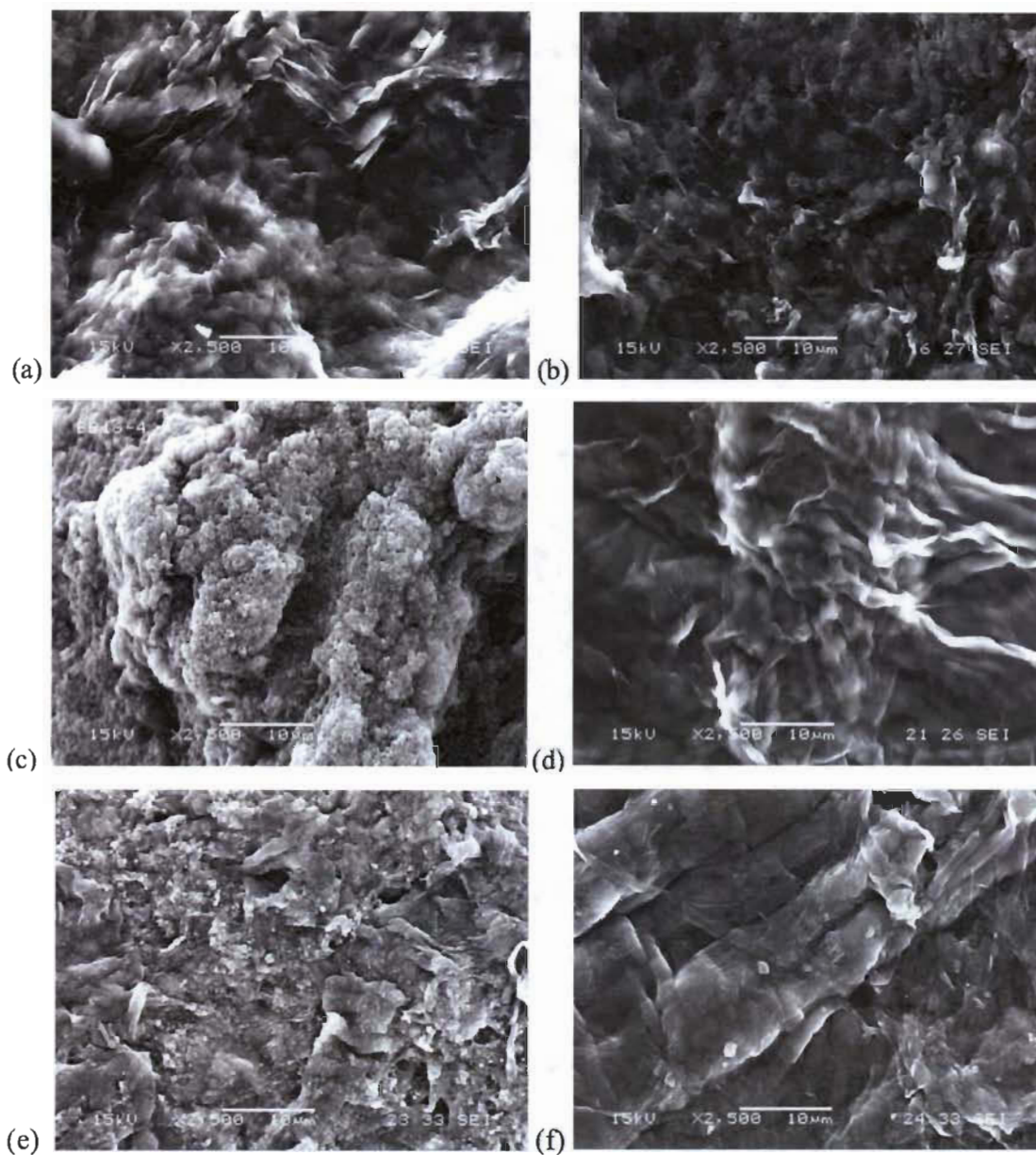


Figure 5.4 SEM images of the CNF/PPy composites made with FeCl_3 (a), APS (b), PDC (c), O_3 (d), AgNO_3 (e) and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (f) at $\text{Gx}2500$ magnification

A more detailed analysis of Figure 5.4a show particles in the form of small clusters of a few micrometres, coating the cellulose fibres. The cellulose fibres are not visible and are fully embedded in the PPy matrix. Thus, with iron, the surfaces of the PPy particles exhibit compact and homogeneous mud-like morphology. These clusters or aggregates are larger than those formed with APS (Figure 5.4b), which present the same morphology.

These microparticles are visible and seem to match randomly with each other, with diameters of 100–200 nm. Finally, the topography of these two samples seems relatively planar, owing to the particles that fill the pores of the cellulose fibres. The morphology obtained with the ferric nitrate (Figure 5.4f) is slightly different from that obtained with the iron (Figure 5.4a). Indeed, it is possible to see the cellulose fibre under the PPy layer. Therefore, we can conclude that the PPy layer appears thinner than with iron chloride as an oxidant, but that the particle size is in the same range. The morphology and topography of the film from PDC is more different and more marked than films from APS and iron chloride, as shown in Figure 5.4c. The highly porous appearance is reminiscent of the topography surface of pumice. The particles grouped in large clusters are much smaller (nanometre-scale) than in the two previous cases. Previous work demonstrated the nanometric character of PPy particles obtained with PDC, unlike with the use of oxidants such as iron or APS [1], as we found in this study. The nanometre-scale of the PPy particles would promote this ultraporous structure that presents a higher specific surface for the composite and thus results in better electrical charge capacity for batteries or supercapacitors [20]. In the case of silver nitrate, the surface is disorganised and the nanoparticles seem to be arranged randomly (Figure 5.4e). The particles are in the nanoscale size range, as with the PDC, but the composite seems to be visually less porous. These differences in PPy particle morphology demonstrate the oxidant effect on the chemical polymerisation of this polymer.

Unlike other oxidants that are in solution, ozone gas generates PPy particles as long aggregates and leads to the formation of a rippled PPy layer (Figure 5.4d). The topography appears to be craggy from the wrinkled surface. The PPy particles are clearly visible and larger than the PPy particles obtained with APS or iron chloride. These differences could be partially explained by the polymerisation rate of PPy. Indeed, during film preparations, it has been noted that the colour change of the polymerising solution occurs almost instantly with PDC, whereas it takes nearly 1 min with iron, ferric nitrate, and APS, to obtain a similar dark solution. A slower polymerisation rate probably offers the possibility for the particles to grow more significantly and coarser, whereas an instantaneous polymerisation inevitably leads to particles much thinner and more numerous [21,22]. As the solution turned green for several minutes before it became black, the polymerisation

was slower than with the other oxidants. This may be linked to the fact that ozone is not only focused on the polymerisation of PPy and may attack the cellulose. Thus, the influence of oxidant on the rate of chemical polymerisation, significantly affects the growth and nucleation rate of PPy chains. It is possible to imagine that a relatively long time promotes the formation of very long chains at the expense of many aggregates [21]. Particles size was estimated on the SEM images by ImageJ[®] software, because our samples were too rough to make AFM measurements.

5.6.3 Roughness

The observation of different morphologies in our samples from SEM, has led us to study their surface roughness in more detail. Indeed, the pyrrole polymerisation resulting from each oxidant led to different PPy structures, which could suggest that the films have variable roughness. Table 5.1 shows the average roughness value for each sample, which was collected using ten replicates. The thickness and density, which are also reported in Table 5.1, are given as indicative information and are not discussed here, as no special trends were observed.

Table 5.1 Density (g/cm³), thickness (μm) and roughness of each composite film

	Thickness (μm)	Density (g/cm ³)	Roughness (Ra)
CNF/PPy-FeCl ₃	77.1 ± 4.6	1.23 ± 0.12	3.38 ± 0.13
CNF/PPy-APS	102.6 ± 3.9	1.16 ± 0.30	3.60 ± 0.26
CNF/PPy-PDC	115.3 ± 4.4	1.68 ± 0.38	5.57 ± 0.55
CNF/PPy-O ₃	42.6 ± 1.9	1.26 ± 0.12	4.48 ± 0.87
CNF/PPy-AgNO ₃	54.7 ± 2.3	2.35 ± 0.13	2.48 ± 0.29
CNF/PPy-Fe(NO ₃) ₃	46.0 ± 5.7	1.58 ± 0.21	4.82 ± 0.32

As expected, the sample with the PDC as an oxidant presents the most significant roughness of all the samples. The polymerisation speed has led to nanoparticle

arrangement in large cluster groups, as observed on the previous SEM images. This confers to the surface a greater roughness than for the other samples. However, a larger roughness for the same surface area increases the specific surface of a material, which is a characteristic sought in battery applications. The wool structure generated by ozone, has led to a high roughness as for the PDC. In the latter case, it is possible to attribute this phenomenon to the PPy particle size. On the contrary, the roughness of samples with ferric nitrate is not generated by aggregates but rather by the cellulose fibres topography. As seen previously (Figure 5.4f), the PPy layer is relatively thin and the cellulose fibres are nearly visible. With the ferric nitrate, the PPy particles do not seem to fill the pores but individually coat the fibres to some extent. We have noticed a surface levelling with the use of silver nitrate, iron, and APS, but more particularly with the silver nitrate. In this case, the PPy particles fill the CNF pore and lead to a more planar surface.

5.6.4 TGA Analysis

PPy morphology difference most certainly changes the composite behaviour with respect to increasing temperature. Therefore, thermogravimetric analyses have been realised on all six composites and are shown in Figure 5.5. From this figure, the results do show differences among all the composites. Beyond composite comparison, the general trend of the curves is similar. We can see that the first big weight loss of the films is between 200 and 600 °C, which can be decomposed into two parts. First, the PDC film stands out from the others, because it presents a bigger weight loss until 180 °C (water loss). This result could be due to the PPy structure with PDC, which allows water trapped in the composite to escape more easily owing to a morphology composed of much smaller particles.

The films made with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and O_3 present the same reaction at low temperature, even if it is lower with ferric nitrate. Moreover, with the ferric nitrate, the composite degrades later (220 °C compared to 200 °C with ozone). However, above 250 °C, the composite degrades faster with increasing temperature, until it reaches 650 °C where the degradation curves reach a plateau, and the degradation with the heating almost stops. Considering the SEM images for these two oxidants, the PPy coating seems much thinner and does not offer enough protection to the fibres that may degrade faster than others. The

behaviour is different when the silver nitrate is used. Indeed, the comportment is similar to the APS composite until 250 °C, but above 300 °C, it suffers a significant weight loss until 340 °C. The results curves for Iron and APS are very close. However, the composite made with iron degrades slightly faster than the other one. This could be explained by the PPy particle sizes, which are different although these two structures are relatively similar. The mud-like morphology observed with the SEM, which entirely coats the fibres, seems to offer the best heat protection for the cellulose fibres.

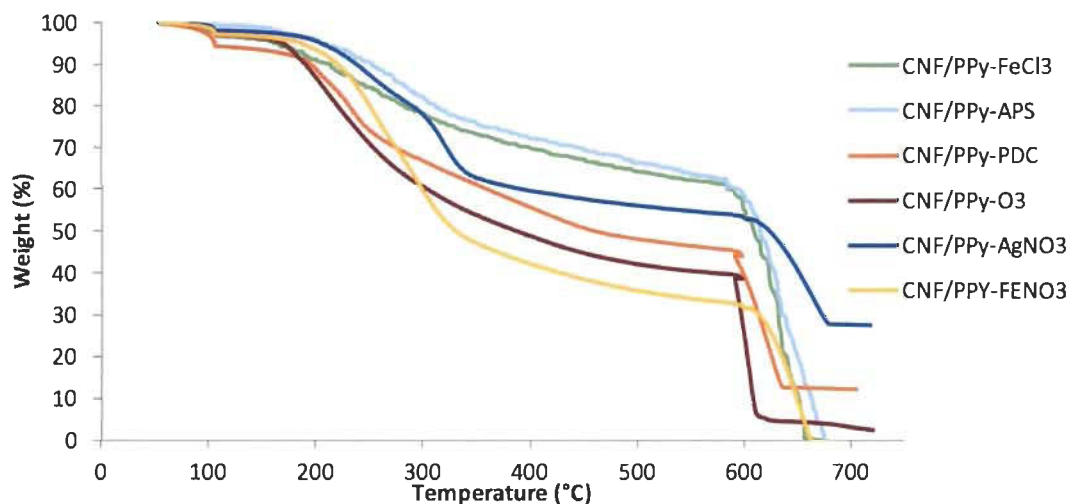


Figure 5.5 TGA analysis of all CNF/PPy composite with FeCl₃, APS, PDC, O₃, AgNO₃ and Fe(NO₃)₃

5.6.5 Mechanical Testing

In the next set of results, we want to know if the PPy particle morphologies have an influence on the composites' mechanical properties. As explained earlier, cellulose fibres have been incorporated into the PPy matrix in order to improve the very poor mechanical properties of this semiconductor [23]. Indeed, PPy chains form clusters without real cohesion between them. Therefore, the use of CNF seems to be a good alternative because it has inter- and intramolecular hydrogen bonds. These interactions between the fibres ensure good cohesion of the fibres and a high tensile strength [8]. The combination of both should allow better mechanical properties of the composite while keeping the conductive properties of PPy, as it has been demonstrated in the literature [1]. Table 5.2 presents the

oxidants' impact on the composite mechanical strength through the Young's modulus, elongation at break and the applied stress.

Table 5.2 Mechanical properties (E, Young's Modulus in GPa; e, elongation at break in %; T, tensile stress in MPa) of the CNF/PPy composites

	Mechanical resistance		
	<i>E</i> (GPa)	<i>e</i> (%)	T (MPa)
CNF/PPy-FeCl ₃	3.97 ± 0.44	4.3 ± 0.9	59.5 ± 7.4
CNF/PPy-APS	3.76 ± 0.49	3.9 ± 0.9	60.6 ± 6.8
CNF/PPy-PDC	2.03 ± 0.17	5.5 ± 1.3	38.4 ± 7.5
CNF/PPy-O ₃	2.63 ± 0.47	2.7 ± 0.3	38.4 ± 8.5
CNF/PPy-AgNO ₃	4.92 ± 0.32	1.9 ± 0.5	41.6 ± 8.6
CNF/PPy-Fe(NO ₃) ₃	4.92 ± 0.27	3.2 ± 0.6	48.5 ± 9.8

The mechanical properties strongly differ, as seen by the Young's Modulus and the applied stress. The principal oxidants used in the literature, iron and APS, show the best results, whereas PDC and ozone are visibly lower in terms of mechanical properties. These weaker results may be explained in part by the partial degradation of cellulose fibres during the use of ozone. Indeed, this gas being a strong oxidant, it can easily hydrolyse ether bonds on the fibres and oxidise the glucose monomer. The fibres being weakened would explain the observed decrease in its mechanical properties in comparison to the composites prepared with common oxidants, such as FeCl₃, APS, or Fe(NO₃)₃. Similar to O₃, the use of PDC decreases the mechanical strength more significantly. We can assume that this phenomenon is linked to two factors: the PPy particle size and the utilisation of sulfuric acid in the fabrication process. As it is possible to see with the SEM analysis, the particle morphology is relatively different from other composites. Being smaller, it is easier for them to intercalate themselves between the fibres and thus, destroy hydrogen

bonds between the fibres. Moreover, the incorporation of sulfuric acid must lead to a partial degradation of cellulose amorphous zones in the fibres and consequently, strongly reduce the mechanical properties of the CNF. As a reminder, sulfuric acid is used in the cellulose nanocrystal fabrication process thorough acid hydrolysis [24].

We compare two groups of oxidants, iron and APS versus nitrate oxidants ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and AgNO_3). The use of iron and APS does not result in significant differences between films such as between from ferric nitrate and silver nitrate. The first group has the best tensile stress, while the second shows better Young's modulus. These results are greater (by a factor of three) than those obtained by Jradi, with their composite from cellulose (72 wt%) – PPy in the presence of iron chloride [15]. As in their work, the composite can bend up to 180° with iron, APS, ferric and silver nitrate. In this case, the oxidants have a minimal effect on the inter- and intra-molecular interactions of cellulose fibres. The samples obtained with ozone and PDC are more brittle and cannot bend more than 110° and 120° , respectively. The results obtained for our composites elongation are consistent with the results shown earlier. PDC presents the most significant elongation percentage. The presence of small PPy particles could ease the mobility of chains with respect to each other by reducing the hydrogen bonds between the cellulose fibres. Thus, a weaker hydrogen bond density will allow greater elongation of the composite since the structural mobility is increased. On the contrary, the silver nitrate demonstrates a weaker elongation. This could be explained by an incomplete polymerisation, as shown by the green colour, and hence, a higher hydrogen bond density. Iron chloride and APS allow an intermediate elongation between the high elongation with PDC and the weak elongation with silver nitrate.

In conclusion, the choice of the oxidant is primordial if we seek good mechanical properties. Thus, iron chloride and APS present the best compromise for mechanical properties with the higher tensile stress and the best match between elongation and Young's modulus without affecting one over the other. Ozone oxidiser should be avoided at all costs.

5.6.6 Electrical Measurement

Cellulose is known to be a good electrical insulator, as shown by Jradi *et al.* [15]. The conductivity of cellulose-PPy films increase with the addition of PPy on the fibre surfaces. However, they have shown that the amount of PPy could be detrimental for the films mechanical properties. Thus, it is important to find the correct balance between polymer and cellulose quantity. Coating homogeneity is also very important to promote electron transfer, thus enabling good conductivity. The Conductivity results are shown in Table 5.3.

Table 5.3 Electrical properties of the CNF/PPy composites

	Résistance (Ω)	Conductivity (S/cm)
CNF/PPy-FeCl ₃	$(4.8 \pm 0.5) \times 10^3$	0.38 ± 0.04
CNF/PPy-APS	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^3$	0.60 ± 0.05
CNF/PPy-PDC	$(3.1 \pm 0.2) \times 10^4$	$(2.2 \pm 0.2) \times 10^{-2}$
CNF/PPy-O ₃	$(4.3 \pm 0.3) \times 10^4$	$(4.3 \pm 0.3) \times 10^{-2}$
CNF/PPy-AgNO ₃	$(4.2 \pm 0.7) \times 10^5$	$(4.0 \pm 0.5) \times 10^{-3}$
CNF/PPy-Fe(NO ₃) ₃	$(1.1 \pm 0.4) \times 10^4$	$(17 \pm 0.5) \times 10^{-2}$

As expected, the use of iron (chloride) and APS leads to the best results, with lower resistance and better conductivity. Electrical resistance below $10^4 \Omega$ was observed, with a conductivity of approximately 0.5 S/cm, which is very good for a semiconductor. These results are superior to those obtained by Zhang *et al.* [25] with tunicate cellulose and PPy via an in situ oxidative chemical polymerisation (1×10^{-3} S/cm) and close to those obtained by Jradi *et al.* [15] (2.5 S/cm) for a composite with a high PPy content, but occur at the expense of the mechanical properties. Other measures have also been made with a tungsten carbide four-point probe with 1 mm probe spacing. Measurements performed on very small areas led to a superior conductivity (> 100 S/cm) for three of our samples (iron,

APS, and ferric nitrate). This difference in results can be explained by discontinuities between PPy particles within the composite. In small areas, discontinuities are not significant enough to have a big influence on the resistance, whereas the measurement on a large surface (8 cm long) seemed to be severely affected. That is why we chose this method of measurement: to obtain a more realistic result for our material.

In the case of ferric nitrate, silver nitrate, PDC, and ozone, the resistance is quite high compared to the first two and the conductivity is significantly affected. These results are in accordance with the literature [1,6,26]. In order to visually characterise the composite films before the conductivity and resistance measurements, a simple electrical setup was realised with a generator, a resistance, and an LED. The resistance of CNF/PPy (AgNO_3 and O_3) is too high to even turn on the LED in the electrical setup. The LED lights up relatively strongly with the composites made with iron, APS, and ferric nitrate (Figure 5.6), whereas for the composites from silver nitrate, PDC and Ozone, the intensity was weak or zero. Pyrrole polymerisation with the silver nitrate is not total (green instead of black) and despite the presence of a silver counter ion, the resistance is still very high ($1 \times 10^5 \Omega$). The use of ozone does not allow the presence of a counter ion along the PPy chains. Then, it is necessary to incorporate an ion such as a Cl^- , but it is not sufficient to achieve good conductivity, although it is better than PDC. It appears that a lack of doping ions in the PPy chains is at the origin of this poor conductivity. It is also known that nature and size of the counter ion have an influence on the conductivity [27].

We can conclude that the conductivity of the composites depends on the oxidant used and the PPy chains doping by a counter ion, which will ensure the transfer of electrons. Iron chloride and APS present the best conductivity. We have also noticed that during our tests, the electrical resistance of the composites increased slightly with time and air contact. This phenomenon is explained by the PPy chains' oxidation with the oxygen, which will in turn, affect the conjugated system and consequently, the electrical capacity. The electrical capacity of our composite allows us to consider them as a good material for electrical applications like organic batteries, biosensors, or flexible printed circuit boards.

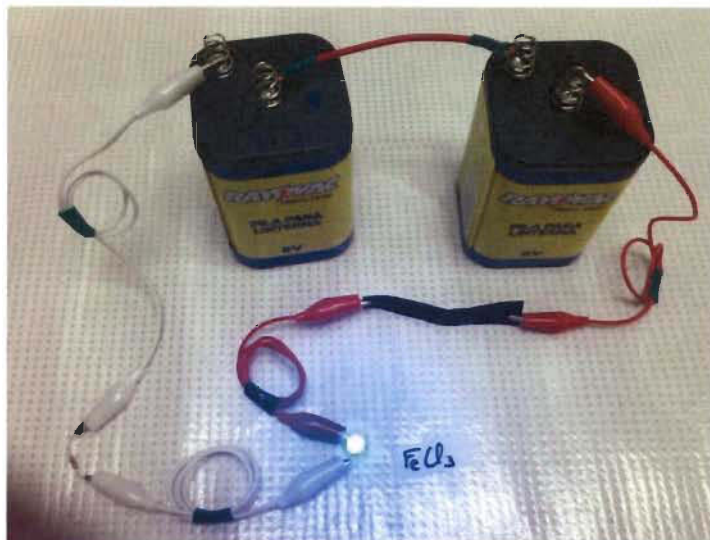


Figure 5.6 Visual test of LED luminosity in an electrical circuit including the composite films

5.7 Conclusions

Throughout this study, we have evaluated the impact of six oxidants on the synthesis of CNF and PPy-based composites. These films have demonstrated a conductive capacity, which was more or less significant depending on the oxidant used. Thus, from the realised analysis and interpretations, we have been able to demonstrate that the choice of the oxidant for the PPy chain polymerisation had a direct influence on the particle size and deposition patterns. The surface morphology was identified as a factor having an influence on the conductivity, thermal protection, and mechanical properties of the films. Sufficiently thick and homogeneous deposition of PPy particles on the surface of the fibres is required to achieve good conductivity and more efficient thermal protection. Doping is very important and is intimately correlated with the counter ion. In our present study, we have noticed that the chloride ion improves the doping of the samples, which in turn, increases conductivity. For CNF/PPy-O₃ films, the use of oxidising gas has allowed pyrrole polymerisation. The objective behind this method was to decrease any ecological drawbacks but finally, the properties are far less favourable for electrical applications. On the other hand, this composite could be used for applications requiring other properties of PPy, such as its antibacterial character. For electrical applications such as in batteries,

capacitors, sensors, or solar cells for example, the use of APS in the fabrication process seems to offer the best properties to the composite. However, on an industrial scale, the lower cost of iron chloride combined with the fact that the final properties of the composite are very close to those obtained with APS, can provide an interesting alternative. Silver nitrate appears to be the worst oxidant because a long polymerisation time is required in addition to its high cost. Even if the presence of silver seemed an interesting base idea for electrical conductivity, the demonstrated partial polymerisation is a major drawback. In conclusion, we could see that the choice of the oxidising agent is particularly important because it will affect all of the composite characteristics. Among the samples made with various oxidisers, the best overall results were found with the use of APS, followed very nearly by iron chloride.

5.8 Acknowledgements

Lignocellulosic Materials Research Center (LMRC), Centre de recherche sur les matériaux renouvelables (CRM), Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT) and the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

5.9 References

1. Shinde, S.S., Gund, G.S., Dubal, D.P., Jambure, S.B., Lokhande, C.D., « Morphological modulation of polypyrrole thin films through oxidizing agents and their concurrent effect on supercapacitor performance », *Electrochimica Acta*, 119 (2014), 1-10.
2. Agarwal, M., Lvov, Y., Varshney, K., « Conductive wood microfibres for smart paper through layer-by-layer nanocoating », *Nanotechnology*, 17(21) (2006), 5319-5325.
3. Reungurai, A., Promjun, A., Ouajai, W.P., Ouajai, S., « Synthesis of Highly Conductive Polypyrrole Nanoparticles via Microemulsion Polymerization », *J. Met. Mater. Miner.*, 18 (2008), 27-31.
4. Li, X., Wang, Y., Yang, X., Chen, J., Fu, H., Cheng, T., « Conducting Polymers in Environmental Analysis » *Trends Anal. Chem.*, 39 (2012), 163-179.

5. Molina, J., Fernández, J., Del Río A.I, Lapuente, R., Bonastre, J., Cases, F., «Stability of Conducting Polyester/Polypyrrole Fabrics in Different pH Solutions, Chemical and Electrochemical Characterization» *Polym. Degrad. Stab.*, 95 (2010), 2574-2583.
6. Zare, E.N., Lakouraja, M.M., Mohsenib, M., « Biodegradable polypyrrole/dextrin conductive nanocomposite, Synthesis, characterization, antioxidant and antibacterial activity », *Synthetic Metals*, 187 (2014), 9-16.
7. Tang, L., Han, J., Jiang, Z., Chen, S., Wang, H., « Flexible conductive polypyrrole nanocomposite membranes based on bacterial cellulose with amphiphobicity », *Carbohydrate polymers*, 117 (2015), 230-235.
8. Muller, D., Rambo, C.R., Porto, L.M., Schreiner, W.H., Barra, G.M.O., « Structure and properties of polypyrrole/bacterial cellulose nanocomposites », *Carbohydrate Polymers*, 94 (2013), 655-662.
9. Ungureanu, C., Ion, R., Pirvu, C., « The effect of deposition electrolyte on polypyrrole surface interaction with biological environment », *Applied Surface Science*, 276 (2013), 401-410.
10. Mihranyan, A., Nyholm, L., Alfonso, E., Bennett, G., Strømme, M., « A Novel High Specific Surface Area Conducting Paper Material Composed of Polypyrrole and Cladophora Cellulose », *Journal of Physical Chemistry*, 112 (2008), 12249-12255.
11. Gelin, K., Mihranyan, A., Razaq, A., Nyholm, L., Strømme, M., « Potential controlled anion absorption in a novel high surface area composite of Cladophora cellulose and polypyrrole », *Electrochimica Acta*, 54 (2009), 3394–3401.
12. Olsson, H., Nyström, G., Strømme, M., Sjödin, M., Nyholm, L., « Cycling stability and self-protective properties of a paper-based polypyrrole energy storage device », *Electrochemistry Communications*, 13 (8) (2011), 869-871.
13. Sasso, C., Beneventi, D., Zeno, E., Petit-Conil, M., Chaussy, D., Belgacem, M.N., « Carboxymethylcellulose, A conductivity enhancer and film-forming agent for processable polypyrrole from aqueous medium », *Synthetic Metals*, 161 (2011), 397–403.

14. Lee, R-J., Temmer, R., Tamm, T., Aabloo, A., Kiefer, R., « Renewable antioxidant properties of suspensible chitosan–polypyrrole composites », *Reactive & Functional Polymers*, 73 (2013), 1072–1077.
15. Jradi, K., Bideau, B., Chabot, B., Daneault, C., « Characterization of conductive composite films based on TEMPO-oxidized cellulose nanofibers and polypyrrole », *Journal of Material Science*, 47 (2012), 3752–3762.
16. Paquin, M., Loranger, E., Hannaux, V., Chabot, B., Daneault, C., «The Use of Weisler Method for Scale-Up a Kraft Pulp Oxidation by TEMPO-Mediated System from a Batch Mode to a Continuous Flow-Through Sonoreactor», *Ultrason Sonochem.*, 20 (2013), 103-8.
17. Rattaz, A., Mishra, S., Chabot, B., Daneault, C., «Cellulose Nanofibres by Sonocatalysed-TEMPO-Oxidation», *Cellulose*, 18 (2011), 585–593.
18. Mishra, S., Manent, A.S., Chabot, B. & Daneault, C., «Production of nanocellulose from native cellulose – various options utilizing ultrasound», *Bioresources* 7 (2012), 422-436.
19. Maveinukali, P., Wei, S., Wang, Q., Karki, A.B., Dhage, S., Wang, Z., Young, D., Guo, Z., « Polypyrrole/Silicon Carbide nanocomposites with tunable electrical conductivity », *Journal of physical Chemistry*, 114 (2010), 3874–3882.
20. Lee, K.H., Park, B.J., Song, D.H., Chin, I.J., Choi, H.J., «The role of acidic m-cresol in polyaniline doped by camphorsulfonic acid», *Polymer*, 50 (2009), 4372-4379.
21. Qi, Z., Pickup, P.G., «Size control of polypyrrole», *Chemistry of Materials*, 9 (12) (1997), 2934-2939.
22. Lascelles, S.F., McCarthy, G.P., Butterworth, M.D., Armes, S.P., «Effect of synthesis parameters on the particle size, composition and colloid stability of polypyrrole–silica nanocomposite particles», *colloid and polymer science*, 276 (10) (1998), 893-902.
23. Zoppi, R.A., Felisberti, M.I., De Paoli, M.A., «PolymChemPolypyrrole–poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) blend, an electroactive, electrochromic and elastomeric material», *Journal of Materials Chemistry*, 4 (1994), 1799-1803.

24. Ranby, B. G., «Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles», *Acta Chemica Scandinavica*, 3(5) (1949), 649–650.
25. Zhang, D., Zhang, Q., Gao, X., Piao, G., «A Nanocellulose Polypyrrole Composite Based on Tunicate Cellulose», *International Journal of Polymer Science*, 2013 (2013), 1-6.
26. Bober, P., Liu, J., Mikkonen, K.S., Ihalainen, P., Pesonen, M., Plumed-Ferrer, C., von Wright, A., Lindfors, T., Xu, C., Latonen, R.M., «Biocomposites of nanofibrillated cellulose, polypyrrole, and silver nanoparticles with electroconductive and antimicrobial properties», *Biomacromolecules*, 15 (2014), 3655-3663.
27. Wang, J., Xu, Y., Chen, X., Du, X., Li X., «Effect of Doping Ions on Electrochemical Capacitance Properties of Polypyrrole Films», *Acta Physico-Chimica Sinica*, 23 (3) (2003), 299-304.

Chapitre 6 - Résultats supplémentaires, Axe conducteur

Dans ce chapitre vous sera présenté l'ensemble des résultats présentement non publiés de l'axe conducteur.

6.1 Impact des fibrilles

Dans un premier temps, nous avons étudié l'impact des fibrilles sur le composite et ses propriétés. Nous voulions ainsi nous assurer que le choix de notre renfort était pertinent. Nous avons comparé cinq composites différents sur la base de cinq renforts différents. Ces renforts ont été mentionnés et décrits dans le chapitre 4. Il s'agit de fibrilles non oxydées (FNO), de fibrilles oxydées au a-TEMPO à 700 et 1380 mmol/kg (FO₇₀₀ et FO₁₃₈₀), de nanofibres de cellulose oxydée au a-TEMPO (TOCN), ainsi que de nanofibres de cellulose oxydée au a-TEMPO centrifugées (TOCNc).

6.1.1 Morphologie

6.1.1.1 Aspect général

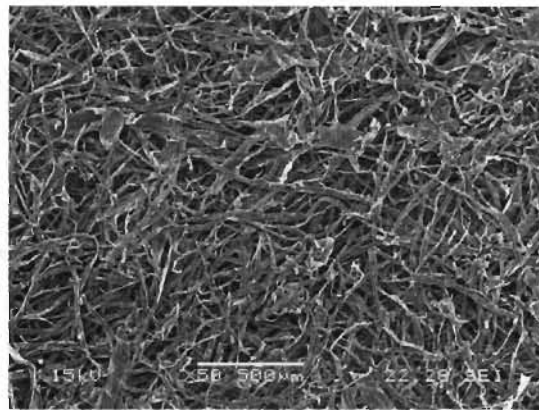
De manière générale, la morphologie des composites se voit significativement affectée par le choix du renfort. Il est ainsi possible de constater une grande disparité entre l'aspect pelucheux du composite à base de FNO et l'aspect lisse voir plastique que peut avoir le composite à base de TOCNc. Une simple analyse visuelle rend compte que l'utilisation de grosses fibrilles conduit à un composite à la structure ouverte, pelucheuse et épaisse alors qu'avec des fibrilles beaucoup plus petites (TOCN et TOCNc), la structure du composite est davantage fermée, lisse et fine. Cela s'explique simplement par le fait que les petites fibrilles peuvent s'enchevêtrer et former une structure dense lors de la filtration. La présence des plus grosses fibrilles laisse davantage de pores qu'elles ne peuvent combler.

6.1.1.2 Analyses MEB

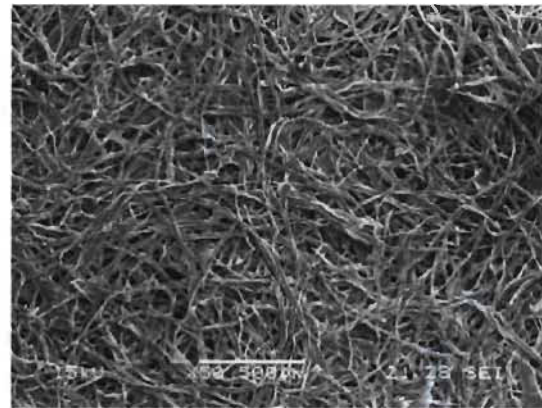
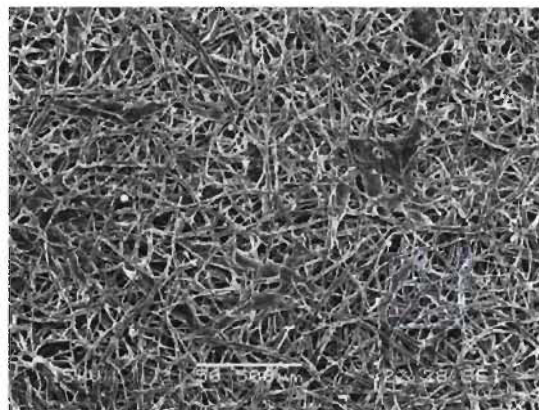
Les analyses des composites au microscope électronique à balayage permettent de confirmer les impressions visuelles. Comme il est possible de le constater sur la Figure 6.1 les renforts ont conduit à des composites à la structure différente. L'utilisation de grosses fibrilles (FNO, FO₇₀₀, FO₁₃₈₀) conduit à des structures très ouvertes, bien qu'en augmentant le taux de carboxyles, la structure tend à se refermer légèrement. On attribue ce phénomène au niveau d'oxydation qui engendre une réduction de la taille des fibrilles par répulsion des charges entre les carboxyles. La morphologie obtenue à partir des TOCN et TOCNc est clairement différente. Il n'y a plus de pores visibles en surface et la topographie apparaît moins escarpée. Toutefois, dans le cas des TOCN, il est possible d'apercevoir quelques grosses fibrilles prises dans la structure (Figure 6.1d).

Très peu de nanofibres sont visibles dans le cas des TOCNc (Figure 6.1e), comme il est possible de le voir à plus fort grossissement (Figure 6.2e). Elles sont clairement recouvertes de PPy et apparaissent comme des petites aspérités en surface. La structure est plane et sans relief, ce qui n'est pas le cas pour le composite à base de TOCN. La présence de grosses fibrilles engendre un certain relief au composite, mais comme précédemment, le renfort est pris dans la matrice de polypyrrole.

Le contraste est saisissant sur les Figure 6.2a, b et c, puisque d'imposantes fibrilles de quelques micromètres de large sont visibles au premier plan. Contrairement aux deux autres composites, le renfort n'est pas pris dans la matrice de polypyrrole. Toutefois, il est possible de constater la présence de particules de polypyrrole sur ces fibrilles, qui s'avèrent être entièrement recouvertes d'une fine couche de polymère. Ces morphologies vont avoir des impacts conséquents sur l'ensemble des propriétés du composite.



(a) FNO

(b) FO₇₀₀(c) FO₁₃₈₀

(d) TOCN

(e) TOCNc

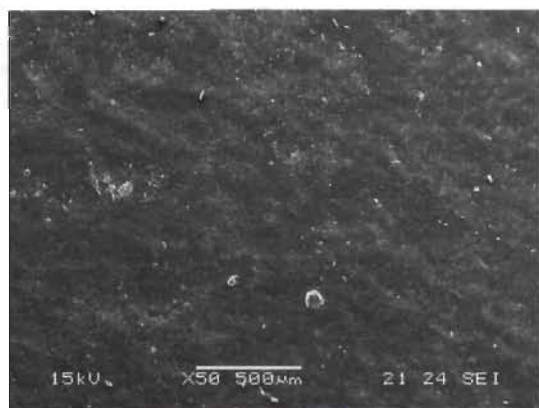


Figure 6.1 Images MEB des différents composites obtenus à partir de FNO (a), FO₇₀₀ (b), FO₁₃₈₀ (c), TOCN (d) et TOCNc (e) à grossissement x 50

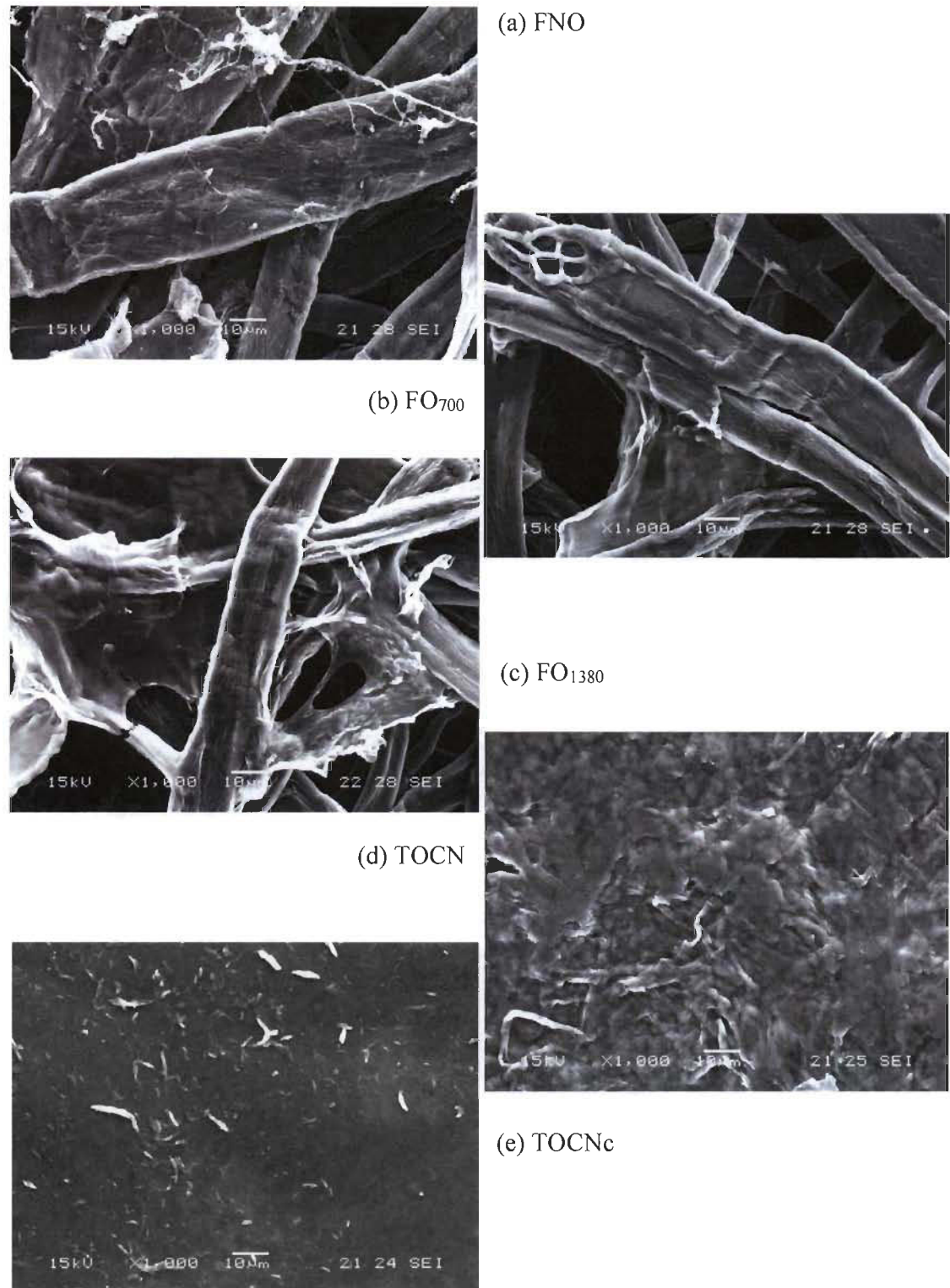


Figure 6.2 Images MEB des différents composites obtenus à partir de FNO (a), FO₇₀₀ (b), FO₁₃₈₀ (c), TOCN (d) et TOCNc (e) à grossissement x 1000

6.1.2 Essais de traction mécanique

Les nanocelluloses sont connues pour présenter d'excellentes propriétés mécaniques. C'est pour cette raison qu'elles ont été envisagées comme renfort au polypyrrole, dont les propriétés mécaniques sont reconnues comme étant très faibles. Il est possible de constater dans la Figure 6.3 qu'effectivement, en diminuant la taille des fibrilles (TOCN et TOCNc), on augmente de manière significative la tenue mécanique (approximativement $\times 50$ par rapport aux FNO). Ainsi en présence de fibrilles non oxydées, la contrainte à la traction (1.4 MPa) et le module de Young ou module d'élasticité (0.3 GPa) sont relativement faibles à cause du revêtement de polypyrrole qui limite les interactions intermoléculaires entre les fibrilles de cellulose. Cela crée un réseau sans réelle cohésion, qu'il est facile de rompre. En jouant sur le degré d'oxydation des fibrilles (FO₇₀₀, FO₁₃₈₀), il est possible de constater une amélioration de la tenue mécanique ($\times 3$). Cela s'explique par le fait que le processus d'oxydation engendre une certaine défibrillation des fibrilles. Étant légèrement plus petites, mais plus nombreuses, les fibrilles oxydées améliorent principalement la contrainte à la traction (4.4 et 4.6 MPa respectivement pour FO₇₀₀, FO₁₃₈₀). De plus, une augmentation du taux de carboxyle de 700 mmol/kg à 1380 mmol/kg, se traduit dans le même temps par un composite plus rigide (0.6 et 1.1 GPa respectivement pour FO₇₀₀, FO₁₃₈₀) et donc une élongation beaucoup plus faible (1.33 contre 0.63%), comme on peut le voir sur la Figure 6.4. Un taux de carboxyle plus élevé permet ainsi d'obtenir un module d'élasticité plus important et donc un matériau plus rigide. Cela confirme que la présence d'un plus grand nombre de carboxyles accroît les interactions intermoléculaires au sein du composite. Dans le même sens, un réseau plus resserré facilite les interactions, ce qui explique des modules d'élasticité supérieurs obtenus respectivement avec les composites à base de TOCN et TOCNc (8.5 et 14.2 GPa). La contrainte à la traction est également augmentée de manière significative par rapport aux fibres oxydées, grâce à la présence des nanofibres (51.4 et 48.3 MPa). Le choix des TOCN ou TOCNc comme renfort au sein du composite apparaît ainsi comme des plus pertinents.

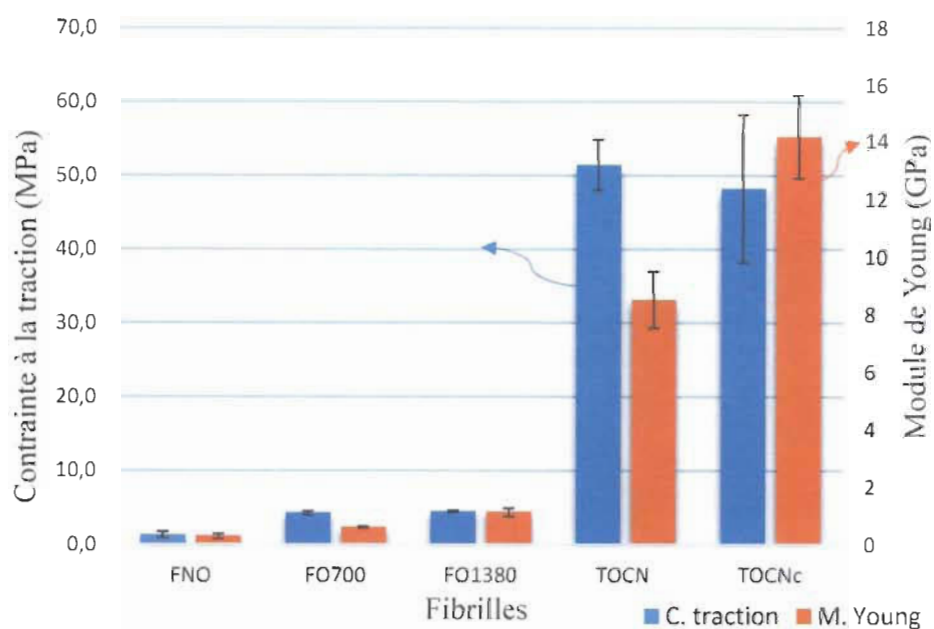


Figure 6.3 Contrainte à la traction et module d'élasticité des différents composites

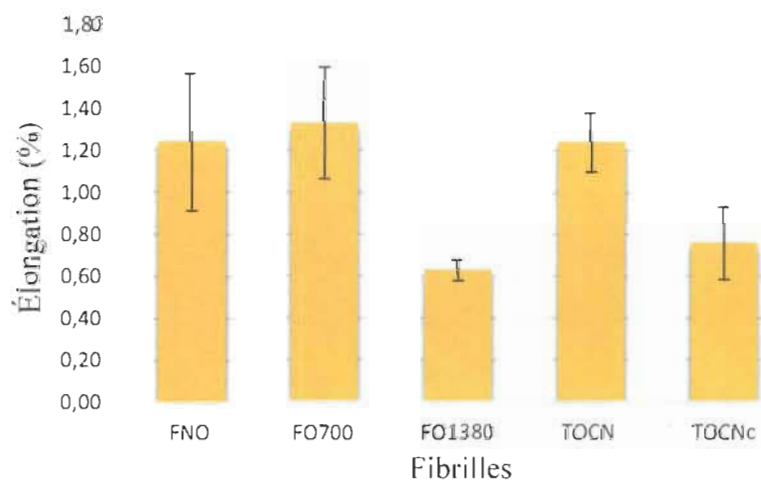


Figure 6.4 Élongation à la rupture des différents composites

6.1.3 Mouillage et angle de contact

Conséquemment à nos précédents résultats (MEB et surface spécifique), il est logique que la mesure de l'angle de contact pour les trois composites, à base de FNO, FO₇₀₀ et FO₁₃₈₀, n'ait pas été possible. En effet, à peine déposée sur le composite, la goutte

s'absorbe complètement. Il a été possible de prendre des mesures uniquement pour les composites à base de TOCN et TOCNc, qui sont présentés dans le Tableau 6.1.

Tableau 6.1 Surface spécifique, angle de contact et conductivité des différents composites

	Surface spécifique (m ² /g)	Angle de contact (°)	Conductivité (S/cm)
FNO	31.3	/	$(7.00 \pm 0.02) \times 10^{-2}$
FO ₇₀₀	14.3	/	$(1.00 \pm 0.02) \times 10^{-1}$
FO ₁₃₈₀	9.3	/	$(1.00 \pm 0.01) \times 10^{-1}$
TOCN	5.4	77.8 ± 2.4	2.40 ± 0.02
TOCNc	4.0	69.1 ± 3.0	$(1.90 \pm 0.01) \times 10^{-1}$

Les angles de contact obtenus sont supérieurs à ceux obtenus généralement pour des matériaux cellulosiques (47 °) [133]. Cela provient des chaînes de polypyrrole qui accroissent le caractère hydrophobe du composite. Toutefois, lorsqu'on étudie le mouillage des composites sur un temps donné (90 secondes), il est possible de s'apercevoir que même si le composite à base de TOCNc présente un angle de contact plus faible au départ, celui-ci adsorbe moins rapidement l'eau que le composite à base de TOCN (Figure 6.5). Cela s'explique simplement par la structure plus fermée et plus dense du composite qui laisse ainsi moins facilement pénétrer l'eau.

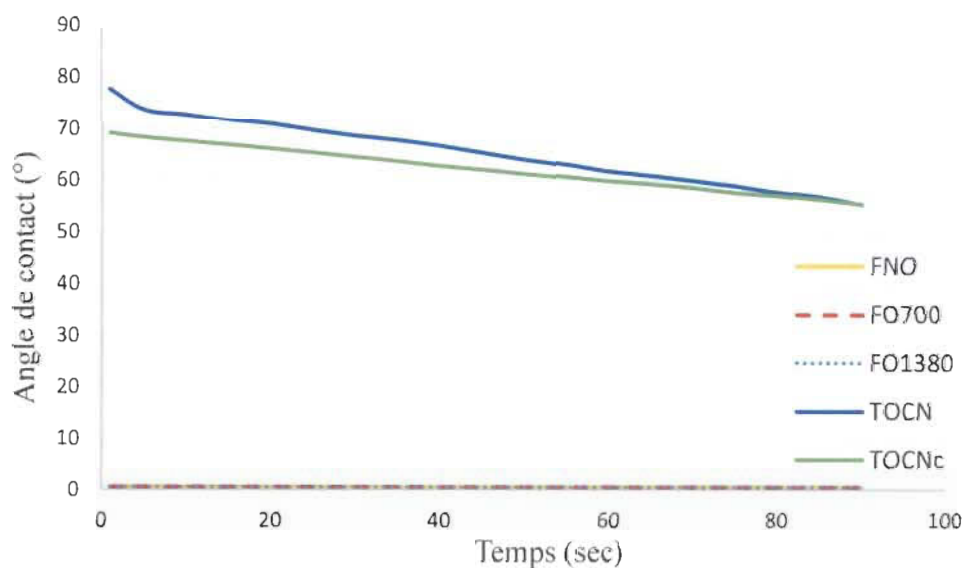


Figure 6.5 Mouillage des différents composites sur 90 secondes

6.1.4 Surface spécifique

Les nanocelluloses sont connues pour avoir des surfaces spécifiques élevées, mais c'est uniquement le cas lorsqu'elles sont sous la forme d'aérogel. Ainsi quand elles se retrouvent sous la forme de film, la surface spécifique est considérablement réduite à cause des structures fermées qui en résultent (Tableau 6.1). Le polypyrrole est également connu pour avoir une faible surface spécifique, il est donc normal que les deux composites à base de TOCN et TOCNc présentent les deux plus faibles surfaces spécifiques (5.4 et 4.0 m²/g). Cela confirme aussi, la faible présence de pores aperçus dans les Figure 6.2d et e. À contrario, les autres composites présentent des surfaces spécifiques bien plus élevées (Tableau 6.1). Les images MEB nous permettent de comprendre qu'une telle différence est due à de leurs morphologies. Les fibrilles non oxydées exposent ainsi la plus importante surface spécifique avec 31.3 m²/g, soit le double et le triple par rapport aux FO₇₀₀ (14.3 m²/g) et FO₁₃₈₀ (9.3 m²/g). Ce type de surface plus importante sera recherché pour des applications bien précises comme le stockage d'énergie ou les capteurs.

6.1.5 Mesures électriques

Pour terminer notre étude de ces composites, nous avons évalué leur capacité à conduire le courant électrique. Comme il est possible de le constater dans le Tableau 6.1, les conductivités des composites sont relativement faibles hormis pour le composite à base de TOCN ou elle s'avère être dix fois supérieure (2.4 S/cm) aux quatre autres. Les résultats obtenus sont totalement compréhensibles pour nos quatre premiers composites (FNO, FO₇₀₀, FO₁₃₈₀ et TOCN). En effet, avec des structures aussi poreuses, il était difficile d'obtenir de meilleures conductivités pour les composites FNO, FO₇₀₀ et FO₁₃₈₀, puisqu'elles créaient des zones non conductrices entre les chaînes de polypyrrole qui limitent le déplacement des électrons. Dans le cas des TOCN, on obtient un réseau beaucoup plus dense qui permet de meilleures interactions entre les chaînes de polypyrrole ce qui favorise la mobilité des électrons et donc la conductivité.

Suite à nos résultats, nous nous attendions, à une conductivité supérieure de la part du composite à base de TOCNc, or l'ensemble des mesures nous a conduit à une conductivité seulement deux fois supérieure aux composites FNO, FO₇₀₀ et FO₁₃₈₀. L'explication de ce résultat est liée à l'épaisseur du film qui s'avère être extrêmement fine et au fait que la structure soit lisse et fermée, ce qui limite la rétention d'ions chlorure lors du rinçage au HCl, essentiel au dopage du polypyrrole. Sans ces ions, il n'y a pas la formation de défauts structuraux permettant une bonne délocalisation des électrons et par le fait même une bonne conductivité.

Quand on compare la tenue mécanique et les propriétés électriques (Figure 6.6), les TOCN apparaissent comme le renfort le plus pertinents sur ces deux points clés, puisqu'elles permettent la meilleure conductivité au composite et offre une tenue mécanique similaire aux TOCNc. C'est donc logiquement que nous basons notre étude sur le choix des TOCN comme renfort à la matrice de polypyrrole.

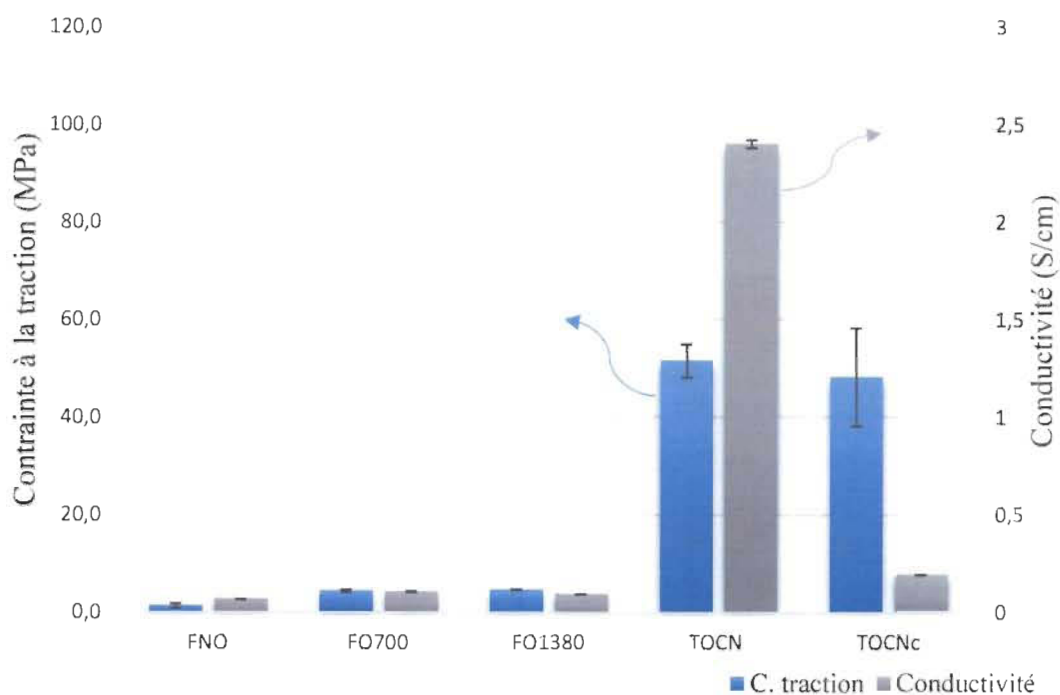


Figure 6.6 Conductivité électrique et tenue mécanique des différents composites

6.2 Optimisation des paramètres de la réaction

Suite à notre choix du renfort, nous avons optimisé l'ensemble des paramètres de la réaction de polymérisation, afin d'obtenir les meilleures propriétés possibles pour le composite TOCN-PPy. De plus, les résultats obtenus dans le chapitre 5 (article I), nous ont permis de démontrer que l'APS et le chlorure de fer (III), conduisaient aux meilleures conductivités, mais par choix plutôt économique, nous avons décidé de poursuivre l'optimisation avec le chlorure de fer (III) comme agent oxydant de la polymérisation.

6.2.1 Ratio Py – TOCN

Le premier paramètre optimisé est le ratio monomère – renfort. C'est un paramètre critique, puisque s'il n'est pas bien ajusté, les propriétés mécaniques ou électriques s'en verront sensiblement affectées. Il est donc primordial de déterminer un optimum entre ces deux propriétés.

6.2.1.1 Essais de traction mécanique

Les résultats présentés à la Figure 6.7 montrent que la contrainte à la traction diminue avec l'augmentation du ratio Py-TOCN. En effet, la présence de polypyrrole dans un composite peut influencer de manière significative sur ses propriétés mécaniques à cause de la faible cohésion existante entre les chaînes du polymère. Ainsi plus sa proportion au sein du composite sera importante et plus la tenue mécanique sera affaiblie [177,182]. Avec une proportion majoritaire de TOCN (1 : 2), le composite présente la meilleure contrainte à la traction (84.7 MPa) et le meilleur module d'élasticité (9.6 GPa). La faible présence de polypyrrole permet davantage d'interactions entre les TOCN, ce qui affecte moins les propriétés mécaniques. À l'inverse, un ratio propice à la formation de polypyrrole (5 : 1), réduit plus significativement la contrainte à la traction (56.5 MPa). Cette baisse s'explique par le fait que l'augmentation du polymère diminue les interactions intermoléculaires de la cellulose ce qui rend le composite moins rigide.

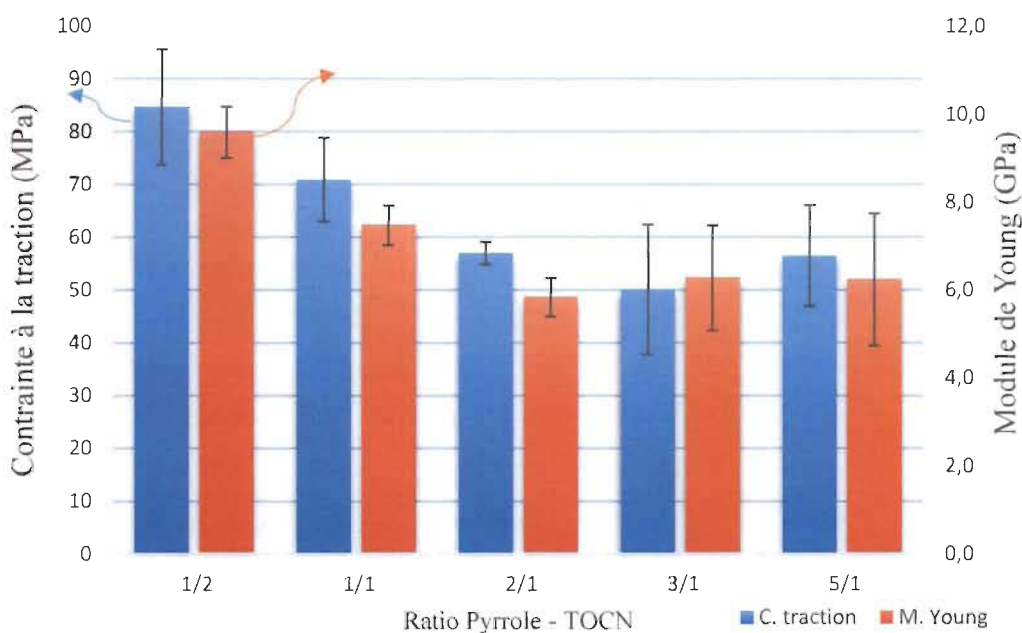


Figure 6.7 Contrainte à la traction et module de Young du composite en fonction du ratio Py-TOCN

Le module d'élasticité est également affecté par cette augmentation prononcée du polymère. Une baisse significative est observée (5.8 GPa) jusqu'à un ratio de 2 : 1, puis on tend vers un plateau, comme pour la contrainte à la traction. Au-delà de ce ratio, la quantité de pyrrole n'affecte plus de manière significative les propriétés du composite, bien qu'il soit possible de voir une légère perte de l'élongation à la rupture (Figure 6.8), concordant avec un composite légèrement plus rigide (Figure 6.7). Toutefois, ces valeurs doivent être prises avec précaution puisqu'elles restent relativement proches lorsque l'on compare les écarts types.

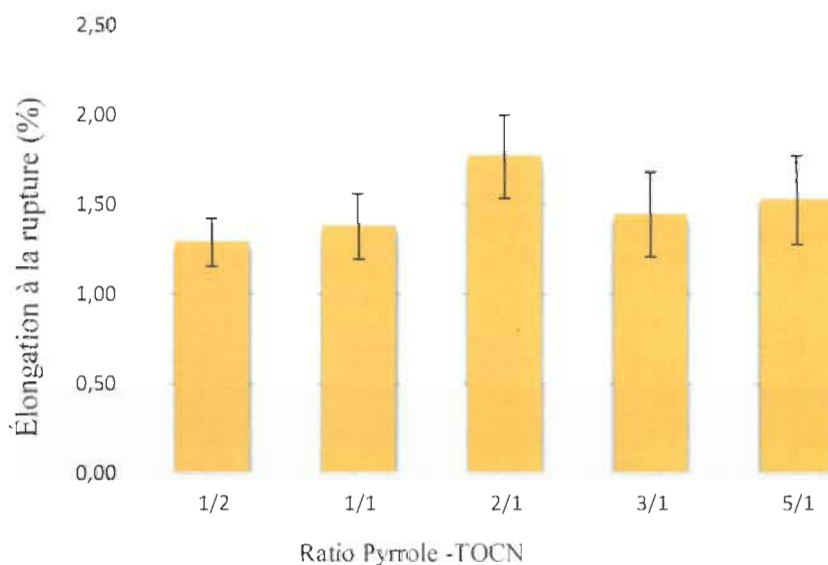


Figure 6.8 Pourcentage d'élongation à la rupture du composite en fonction du ratio Py-TOCN

6.2.1.2 Mesure de conductivité électrique

La conductivité électrique est également fortement affectée par l'évolution de ce ratio, comme le montre la Figure 6.9. Plus la proportion de monomères augmente, plus on favorise la quantité de polypyrrole et donc la conductivité [23,177,183]. C'est donc fort logiquement que l'on tend vers un maximum aux alentours d'un ratio de 5 : 1 en faveur du pyrrole.

Les résultats de la Figure 6.9 nous confirment que la tenue mécanique est antagoniste à une bonne conductivité. Ainsi plus la proportion de monomères augmente,

plus la conductivité est favorisée et plus la tenue mécanique diminue. Conséquemment à ce problème, nous avons choisi de garder un ratio 5 : 1 pour la suite des essais, puisqu'il confère la meilleure conductivité et que la tenue mécanique reste acceptable. En effet, si on le compare aux ratios 2 : 1 et 3 : 1, le ratio 5 : 1 s'avère le plus intéressant puisque la tenue mécanique reste constante (56.1 MPa contre 57 MPa pour le ratio 2 : 1), alors que la conductivité s'en voit significativement améliorée (+ 43 et + 22 % par rapport aux ratios 2 : 1 et 3 : 1).

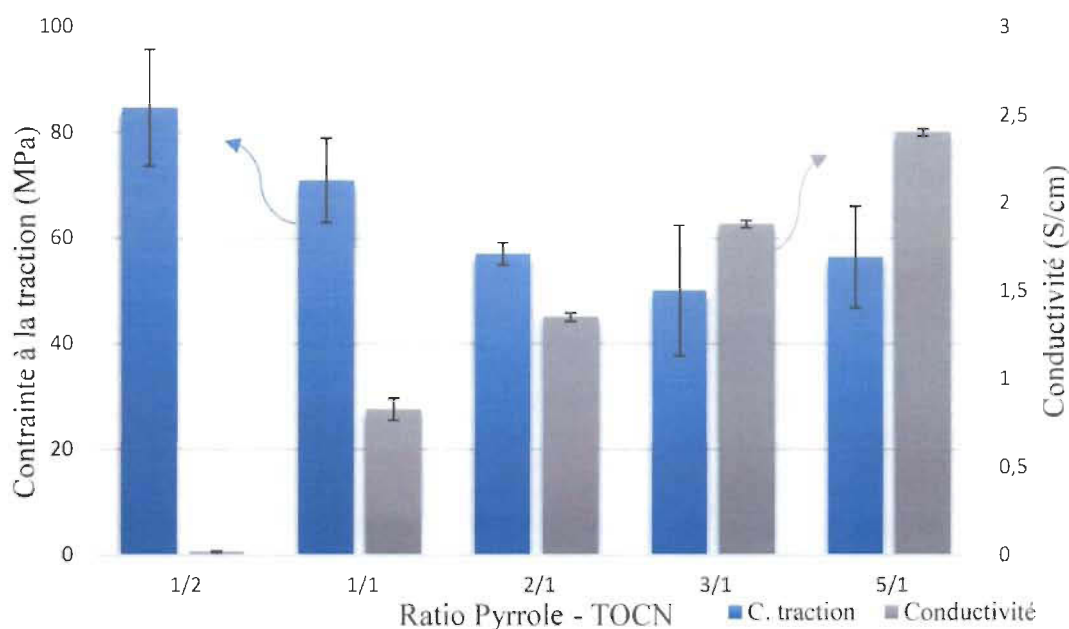


Figure 6.9 Conductivité électrique et tenue mécanique du composite en fonction du ratio Py-TOCN

6.2.2 Ratio Py – Oxydant

Le deuxième paramètre est le ratio entre le monomère et l'oxydant. Ce paramètre soulève de nombreuses discussions dans la littérature, puisqu'aucun chercheur ne semble s'accorder pour définir un optimum. Selon leurs résultats, ce paramètre est dépendant des autres facteurs de la réaction, le ratio Py-renfort ou le choix de l'oxydant, ce qui explique en partie les divergences entre les différentes études.

6.2.2.1 Essais de traction mécanique

Comme évoqué précédemment, le rôle de l'oxydant est primordial, car c'est lui qui initie la polymérisation du pyrrole en polypyrrole. Il représente donc une part importante dans la synthèse du composite et comme on peut le voir sur la Figure 6.10, les propriétés mécaniques sont clairement affectées par une augmentation de la quantité de l'oxydant. Cela s'explique par le fait qu'à faible quantité, l'oxydant devient le réactif limitant, et induit une faible polymérisation. Les liaisons intermoléculaires entre les TOCN sont moins affectées, ce qui permet de conserver une tenue mécanique intéressante. Ainsi, avec un ratio 5 : 1, le film s'avère être mince, flexible et résistant (73.8 MPa). À l'inverse, une grande quantité d'oxydant (1 : 4 et 1 :2) engendre une forte proportion de polypyrrole (Tableau 6.2) [178], qui vient rompre les liaisons intermoléculaires et ainsi réduire significativement la tenue mécanique (0.63 MPa). Cela est confirmé par l'aspect général du film qui est plus épais, granuleux, cassant (pas de flexibilité) et qui laisse des particules noires de polypyrrole au contact des doigts.

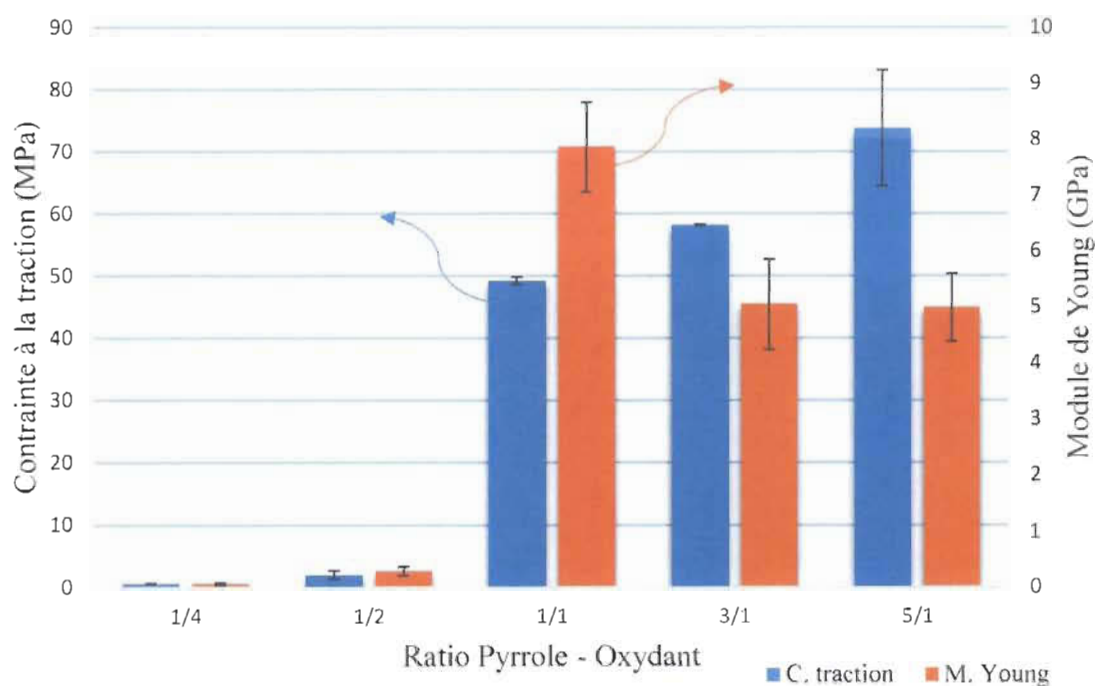


Figure 6.10 Contrainte à la traction et module de Young du composite en fonction du ratio Py-Oxydant

Sur la Figure 6.11, l'élongation à la rupture suit les tendances de la contrainte à la rupture et du module d'élasticité, avec des valeurs relativement faibles pour les ratios 1 : 4 et 1 : 2. L'utilisation d'une concentration plus importante d'oxydant peut également expliquer ces faibles propriétés mécaniques par une dégradation partielle des TOCN. En effet, la solution de chlorure de fer étant relativement acide, à plus forte concentration, celle-ci provoque une hydrolyse partielle des fibres. À plus faible concentration (1 : 1, 3 : 1 et 5 : 1), l'élongation à la rupture augmente proportionnellement à la baisse de rigidité des composites (module d'élasticité sur la Figure 6.10).

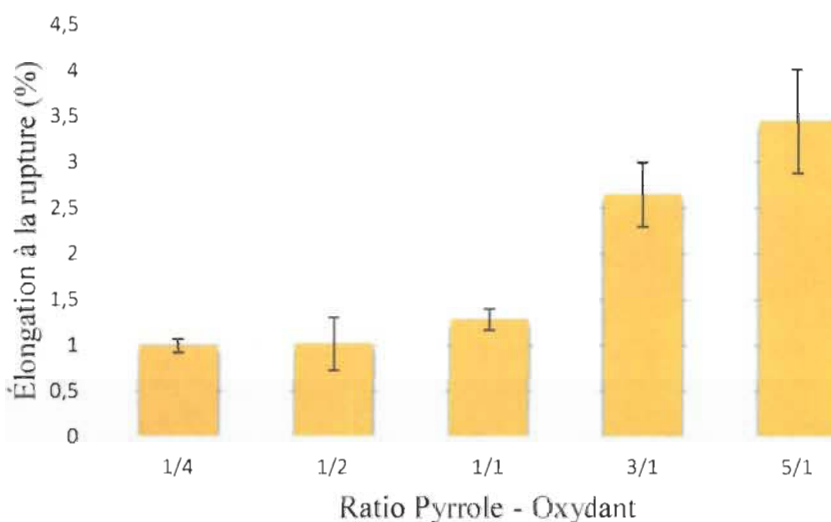


Figure 6.11 Pourcentage d'élongation à la rupture du composite en fonction du ratio Py-Oxydant

6.2.2.2 Surface spécifique

L'importante quantité de polypyrrole générée par des ratios favorables à l'oxydant a conduit à des structures beaucoup plus épaisses et volumineuses. Il est donc logique que l'on obtienne des surfaces spécifiques plus élevées avec les ratios 1 : 4 et 1 : 2 (Tableau 6.2). La structure ouverte de ces composites peut s'avérer intéressante comme membrane ou capteur. En réduisant la quantité d'oxydant, on réduit également la quantité de polypyrrole et par la même occasion la surface spécifique. Le composite devient moins épais est présente alors une structure de plus en plus fermée.

Tableau 6.2 Surface spécifique et proportion des différents matériaux du composite en fonction du ratio Py-Ox

<i>Ratio Py-Ox</i>	Surface spécifique (m ² /g)	Proportion PPy-TOCN (%)
1/4	30.4	80 - 20
1/2	30.3	78 - 22
1/1	7.6	67.8 - 32.2
3/1	5.9	52.8 - 47.2
5/1	2.8	17.5 - 82.5

6.2.2.3 Mesure de conductivité électrique

Une augmentation de la teneur en polypyrrole devait en principe conduire une hausse de la conductivité. Or, on constate sur la Figure 6.12 qu'on tend rapidement vers un maximum de conductivité avant que celle-ci ne chute significativement. Le ratio Py-Ox 1 : 1 présente le meilleur compromis en matière de conductivité (3.94 S/cm). À côté de ça, la conductivité est de 1.52 et 1.19 S/cm respectivement pour les ratios 1 : 2 et 1 : 4. Deux hypothèses peuvent expliquer ces plus faibles conductivités. La première est la faible cohésion du composite engendrée par l'importante quantité de polypyrrole. Cela crée des discontinuités entre les chaînes de polypyrrole, réduisant ainsi le passage des électrons. La deuxième hypothèse est l'apparition de réactions parasites générées par la quantité plus importante d'oxydant. Le système conjugué du polypyrrole est alors brisé par des substitutions en position 3 et 4 des cycles de pyrrole dû au surplus d'oxydant. La conjugaison des chaînes étant plus courte, la conductivité s'en voit réduite [58]. Enfin, avec des ratios plus faibles en oxydant, il apparaît logique que les conductivités soient faibles (0.83 et 0.31 S/cm respectivement pour les ratios 3 : 1 et 5 : 1), avec moins de polypyrrole.

Si on compare conjointement l'effet de ce ratio sur la tenue mécanique et la conductivité (Figure 6.12), on constate qu'une quantité trop importante d'oxydant par rapport au monomère est défavorable en tout point au composite. Un ratio un pour un

confère la meilleure conductivité alors qu'en réduisant encore la part d'oxydant, on améliore la tenue mécanique. Il est donc impossible d'affirmer qu'un ratio est meilleur qu'un autre, indépendamment d'une spécificité recherchée. Dans notre cas, nous opterons pour un ratio 1 : 1 pour la suite des essais afin de favoriser la conductivité électrique.

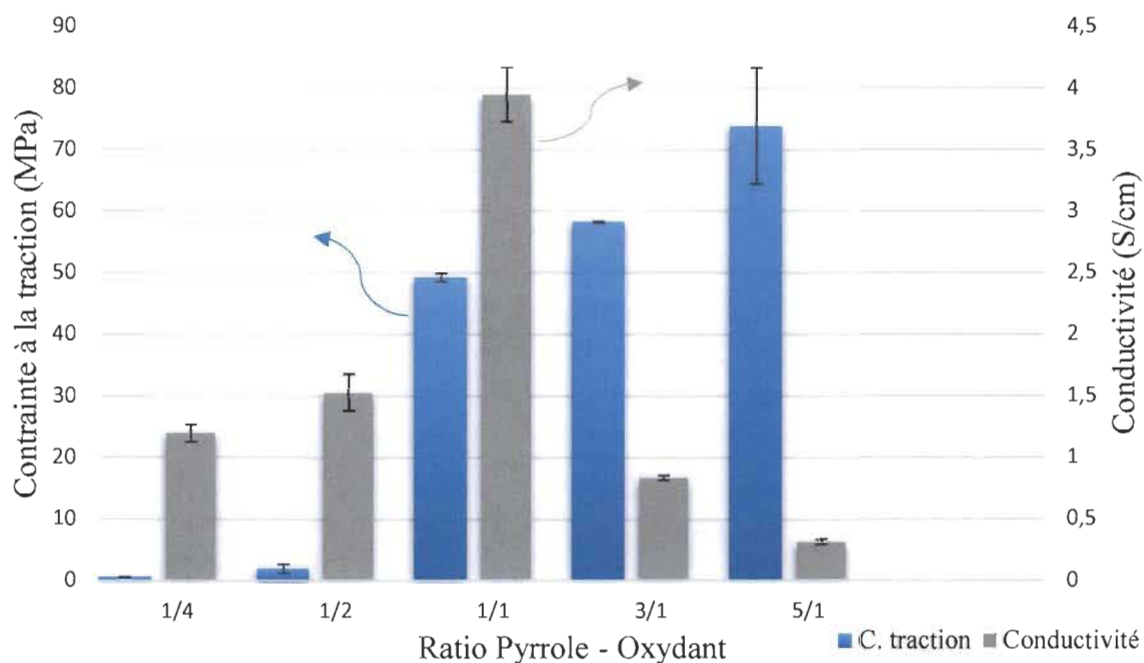


Figure 6.12 Conductivité électrique et tenue mécanique du composite en fonction du ratio Py-Ox

6.2.3 Solvants de rinçage

Carlsson *et al.* [186] ont démontré que la conductivité du composite était dépendante du choix du solvant de rinçage utilisé. La Figure 6.13 confirme l'impact réel de celui-ci sur la conductivité. Comme on peut le voir, un rinçage très abondant à l'eau conduit à une conductivité de 1.05 S/cm alors qu'on dépasse les 4 S/cm avec la présence d'ions chlorure dans le solvant. Lors de l'utilisation du chlorure de fer (III) comme agent oxydant, les ions chlorure sont relargués en solution et vont interagir avec les chaînes de polypyrrole. Leur présence en tant que contre-ions dope ainsi les chaînes de polypyrrole ce qui facilite le déplacement des électrons. C'est pourquoi, en rinçant abondamment avec des solvants contenant ces ions, on incorpore des contre-ions qui vont favoriser la conductivité [186]. À l'inverse, un rinçage abondant avec d'autres solvants, lessive les ions chlorure présents

dans le composite et réduit ainsi la conductivité. L'utilisation d'acétone ou de méthanol réduit de manière plus significative la conductivité. Selon Rodriguez *et al.* [188] l'utilisation du méthanol occasionne une suroxydation du polymère lors du rinçage. L'utilisation de HCl 0.1 M est par conséquent préconisée pour limiter la perte de conductivité. De plus, avec une concentration aussi diluée, on limite l'impact environnemental.

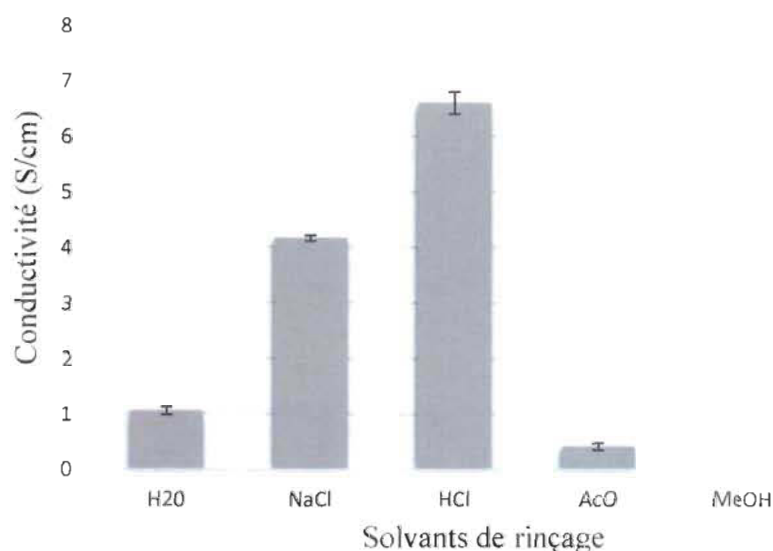


Figure 6.13 Conductivité du composite en fonction du solvant de rinçage choisi

6.2.4 Temps de trempage

Le rinçage nécessite d'importants volumes de HCl afin d'avoir un effet significatif comme a pu le démontrer Carlsson *et al.* [186]. Toutefois, qui dit importants volumes, dit coût plus conséquent. Ici, nous proposons une alternative moins onéreuse à ce procédé. Après un léger rinçage à l'eau distillée, le composite est placé dans une petite coupelle en présence de 30-50 mL de HCl 0.1 M jusqu'à 48 h. La Figure 6.14 montre que des temps de 1, 3 et 24 heures ne sont pas suffisants pour favoriser la conductivité. Néanmoins, on constate une amélioration de celle-ci. Après 48 heures de trempage, on atteint une conductivité identique à celle obtenue avec un important volume de rinçage d'HCl (5 L). Un temps relativement long est donc nécessaire afin que les ions puissent migrer au sein du composite et stabiliser les défauts électroniques favorisant la conductivité. Ce procédé

plus long à mettre en œuvre, mais qui nécessite cent fois moins (50 mL contre 5 L) de solvant nous apparaît comme plus écologique et moins coûteux, pour obtenir une conductivité équivalente.

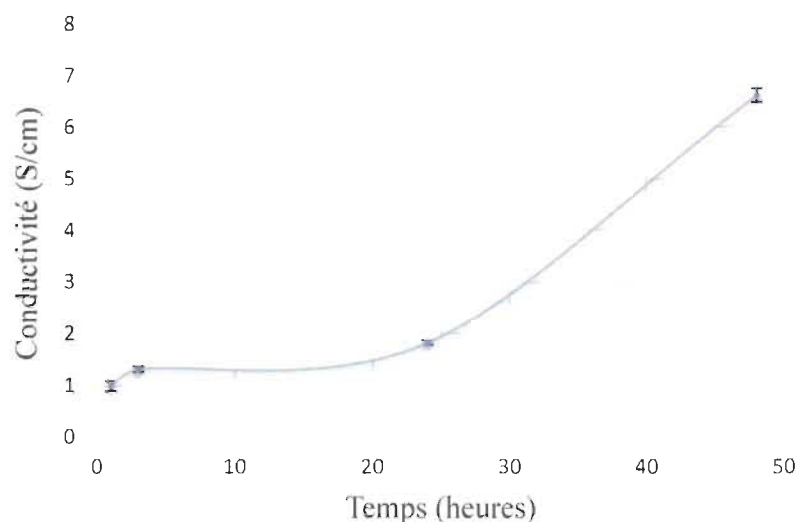


Figure 6.14 Évolution de la conductivité après différents temps de trempage dans une solution de HCl 0.1 M

6.2.5 Temps et température de polymérisation

Le temps de polymérisation est également un point de divergence entre les scientifiques du domaine. Des temps relativement courts (20 minutes) [182] à très longs (1 semaine) [51] ont ainsi été discutés dans la littérature. Afin de déterminer les conditions optimales pour la préparation du composite, nous avons comparé la polymérisation du pyrrole à température ambiante et à faible température ($\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$) pour différents temps de réaction, car plusieurs études ont démontré que des températures basses favorisaient la conductivité du polypyrrole [41,59].

La Figure 6.15 montre une augmentation de la conductivité (4.28 S/cm) jusqu'à 30 minutes de polymérisation à température ambiante. Au-delà, on tend vers un plateau (4.23, 3.98 et 3.8 S/cm respectivement pour 1, 2 et 4 heures de réaction). Avant 30 minutes, la polymérisation n'est pas complète, c'est pourquoi la conductivité est plus faible. La diminution avec le temps s'explique par un phénomène de suroxydation des

chaînes en solution réduisant la longueur de conjugaison du polypyrrole. Un temps de 30 minutes est le plus pertinent pour la polymérisation à température ambiante et permet de conserver un temps relativement court pour ce type de réaction ce qui est un avantage auprès des industriels.

Si on observe la conductivité à 4 °C, on constate que l'allure de la courbe est identique à celle de la température ambiante, mais avec une initiation de réaction beaucoup plus lente (Figure 6.15). À température ambiante, la solution vire au noir en 10 à 20 secondes après l'ajout de l'oxydant, alors qu'à 4 °C, la solution prend une couleur verte pendant plusieurs minutes (~ 3-4 minutes) avant de devenir noire, synonyme de la présence des chaînes de polypyrrole. L'étape d'initiation est ralentie par la faible température, ce qui s'avère être bénéfique puisqu'après seulement 15 minutes, on obtient une conductivité 5 fois supérieure (14.4 S/cm) à celle obtenue dans le même temps à température ambiante (2.6 S/cm). Un temps de 30 minutes correspond à l'optimum de réaction pour l'obtention d'une conductivité maximale (112.4 S/cm) puisqu'au-delà, celle-ci diminue comme cela a été observé à température ambiante. Une température faible durant la polymérisation est donc recommandée pour améliorer la conductivité du composite.

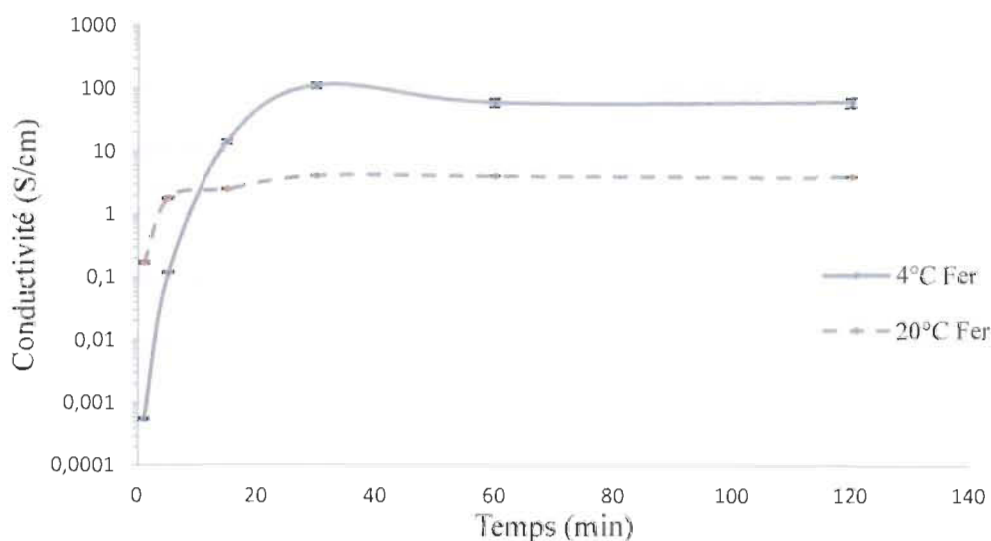


Figure 6.15 Étude cinétique de la réaction de polymérisation à 4 et 23 °C

6.2.6 Calandrage des échantillons de composites

L'utilisation de la calandre après le séchage des films apparaît comme un moyen de densifier les composites et d'augmenter le contact entre les chaînes de polypyrrole pour favoriser le déplacement des électrons.

6.2.6.1 Essais de traction mécanique

La Figure 6.16 montre un effet bénéfique d'un traitement à la calandre sur la contrainte à la traction du composite. L'élévation de la température joue également un rôle important puisqu'un traitement à 100 °C permet de doubler la contrainte à la traction (51.4 contre 100.0 MPa), sans que le module d'élasticité ne soit significativement affecté (perte de 10 % : 8.5 contre 7.7 GPa).

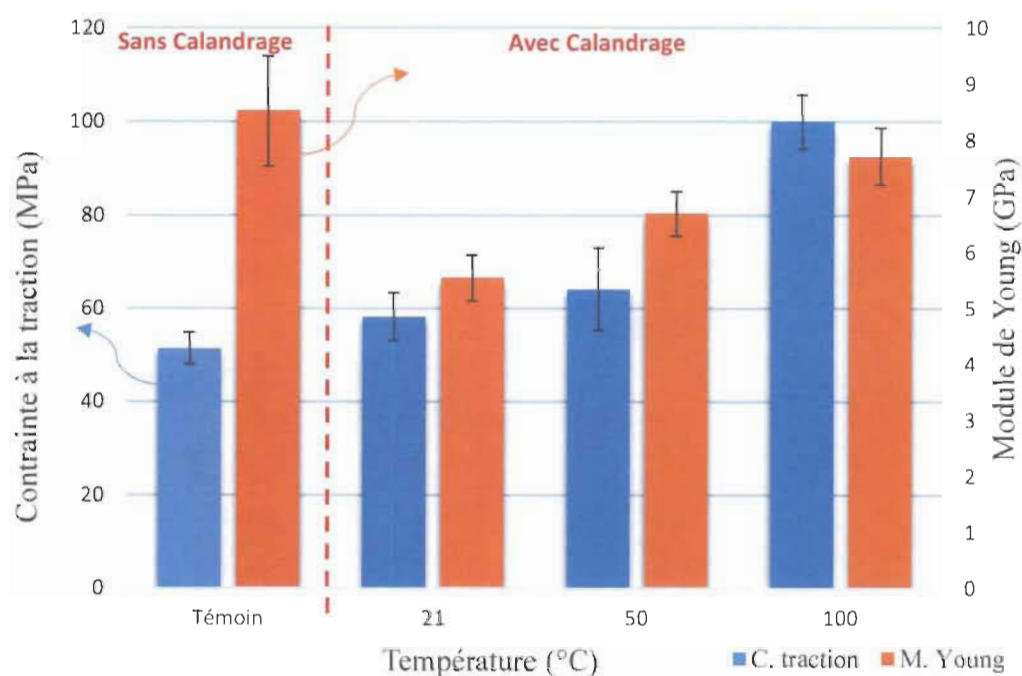


Figure 6.16 Effet du calandrage sur la contrainte à la traction et module de Young du composite

Dans le même temps, l'élongation à la rupture double avec un traitement à 100 °C par rapport au témoin (Figure 6.17). Ce phénomène s'explique par un ramollissement des fibres lors du traitement à 100 °C, ce qui permet, sous l'effet de la contrainte, un meilleur

arrangement des fibres au sein du composite. Ce réarrangement permet ainsi d'établir des interactions, qui sans traitement, n'étaient pas possibles à cause d'une répartition spatiale trop éloignée entre certaines fibres.

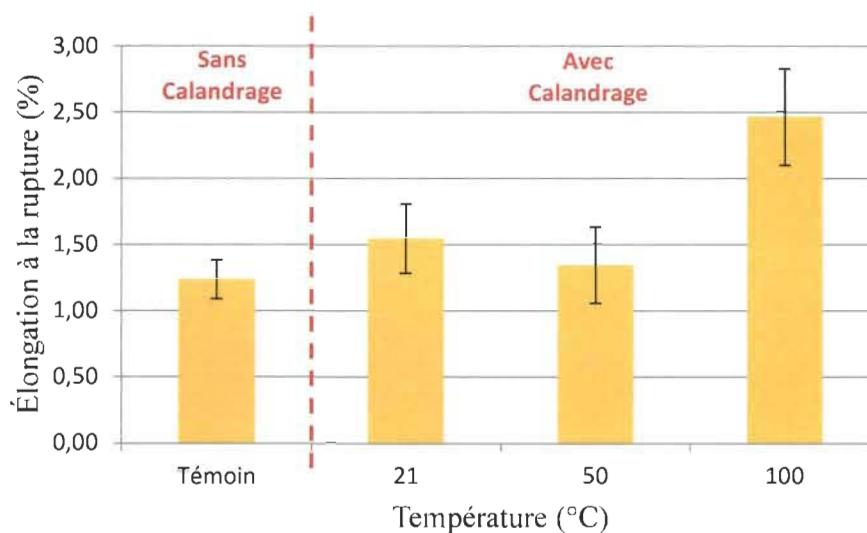


Figure 6.17 Pourcentage d'élongation à la rupture du composite après un traitement à la calandre

6.2.6.2 Mesure de conductivité électrique

Les résultats montrent un effet négatif du calandrage des composites sur la conductivité (Figure 6.18). Le phénomène de densification recherché via ce traitement n'a pas été atteint. L'effet de compression susceptible de rapprocher les chaînes de polypyrrole pour faciliter la migration des électrons n'a pas eu l'effet escompté. Il est donc possible que la pression appliquée ait rompu les chaînes de polypyrrole diminuant par conséquent la longueur de conjugaison. On peut exclure le facteur température puisque la conductivité est sensiblement identique pour les trois essais calandrés. C'est donc un effet mécanique qui intervient dans la réduction de la conductivité.

Ces résultats démontrent donc qu'un traitement à la calandre n'est pas bénéfique pour améliorer les propriétés électriques. Toutefois, les propriétés mécaniques s'en voient améliorées par rapport à un échantillon n'ayant pas subi le traitement. Dans notre étude,

ce traitement apparaît en conséquence comme inapproprié dans le but d'une amélioration de la conductivité.

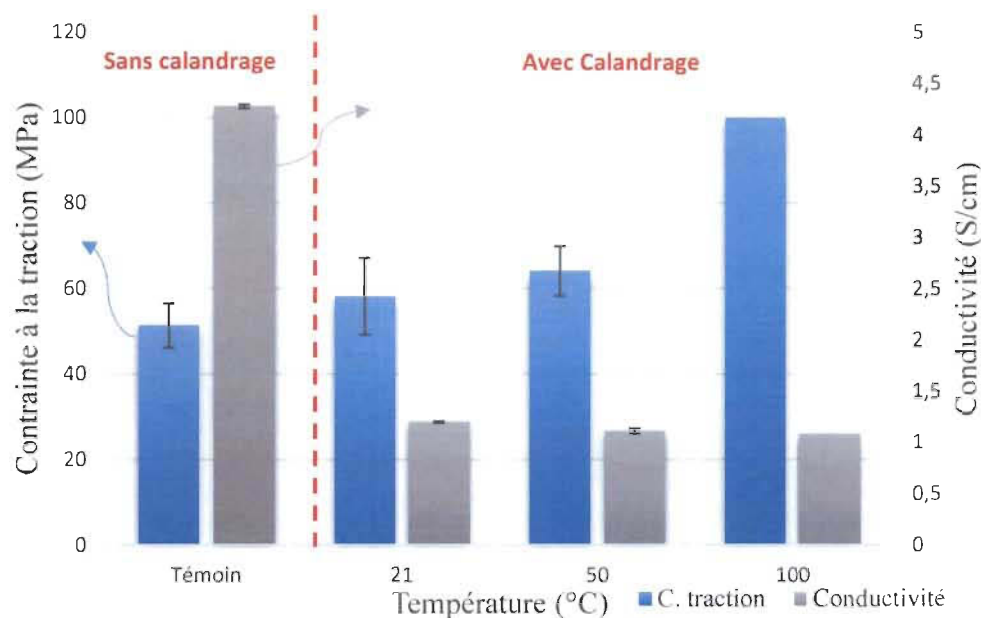


Figure 6.18 Effet du calendrage sur la conductivité électrique et de la tenue mécanique du composite

6.2.7 Conclusions

Ce chapitre démontre le travail effectué pour l'optimisation des propriétés électriques d'un composite basé uniquement sur des interactions électrostatiques entre le polypyrrole et les TOCN. En portant attention à chaque étapes clés de la polymérisation, il nous a été possible d'atteindre une conductivité de 112.4 S/cm soit onze fois supérieur à ce qui pouvait être recensé dans la littérature. Le choix des TOCN par rapport aux autres matériaux testés, s'est justifié par l'obtention des meilleures propriétés mécaniques et électriques. Le choix du solvant et du temps de rinçage a montré l'impact de ceux-ci sur la conductivité et la nécessité d'utiliser un solvant à base d'ions chlorure pour favoriser l'état oxydé du polymère et donc la conductivité. Une étape finale de calendrage n'a pas démontré d'effet bénéfique sur le composite et n'apparaît donc pas nécessaire. Le chapitre suivant, fait état de l'établissement d'un lien covalent entre les TOCN et le Polypyrrole afin d'évaluer le potentiel de cette liaison sur les propriétés du composite.

Chapitre 7 - ARTICLE SCIENTIFIQUE II, Axe conducteur

7.1 Avant-propos

L'article scientifique II a pour titre anglophone : « A conductive nanocomposite based on TEMPO-oxidized cellulose and poly(N-3-aminopropylpyrrole-co-pyrrole) ». Il s'agit ici, du deuxième article de l'axe conducteur et apporte sa contribution à la recherche par une étude sur le greffage des chaînes de PPy sur les TOCN par l'intermédiaire du N-cyanoéthylpyrrole. Il a été soumis à la revue scientifique « Industrial Crops and Products » des éditions Elsevier en septembre 2015 et a été publié en Décembre 2016 (*Industrial Crops and Products*, Volume 93, (25 Décembre 2016), p.136-141).

Comme énoncé dans la section bibliographique, la nomenclature des nanocelluloses n'est pas encore des plus évidentes dans le monde scientifique. Dans cet article, nous avons ainsi choisi la nomenclature CNFo comme appellation pour nos nanofibres de cellulose oxydée par réaction au a-TEMPO.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont dans l'ordre :

Benoit Bideau, M.Sc.A.

Étudiant au doctorat en science et génies des matériaux lignocellulosiques

Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie, biochimie et physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Benoit.bideau@uqtr.ca

Lucie Cherpozat, B.Sc

Étudiante en licence de chimie

IUT Moselle-Est, Université de Lorraine, 12 rue Victor Demange, 57500 Saint-Avold, Lorraine, France

Courriel : Lucie.cherpozat@uqtr.ca

Claude Daneault, Ph.D.

Co- Directeur de thèse

Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Claude.Daneault@uqtr.ca

Eric Loranger, Ph.D.

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance

Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Eric.loranger1@uqtr.ca

Contribution des auteurs : M. Bideau est l'auteur principal de cet article et a effectué une partie des expériences scientifiques et de développements associés. Mlle Cherpozat a participé à la réalisation des travaux scientifiques ainsi qu'à l'élaboration d'une partie des résultats. M. Loranger est le directeur de cette recherche et M. Daneault en est le codirecteur.

7.2 Résumé

Dans cet article, des films composites conducteurs ont été synthétisés à partir de nanofibres de cellulose oxydée (CNFo), du 1-(2-cyanoéthyl)pyrrole ainsi que du pyrrole. Le 1-(2-cyanoéthyl)pyrrole a été réduit en N-(3-aminopropyl)pyrrole, puis le monomère obtenu a été greffé sur les groupements carboxyles de la cellulose oxydée. Dans un troisième temps, le polypyrrole (PPy) a été synthétisé par polymérisation radicalaire du pyrrole sur la N-(3-aminopropyl)pyrrole greffé, grâce à une solution de chlorure de fer (III) (FeCl₃). Les films composites obtenus ont été caractérisés par spectroscopie FTIR-ATR, microscopie électronique à balayage (MEB) équipée d'un système de microanalyse chimique élémentaire de la surface par Energie Dispersive de rayons X (EDX), mesure de résistance à la traction et analyse thermogravimétrique (ATG), ainsi que par mesure des angles de contact et de la conductivité électrique. Les résultats démontrent ainsi que le greffage du 1-(2-cyanoéthyl)pyrrole, a joué un rôle de premier plan dans l'amélioration des propriétés du composite en augmentant notamment les connexions possibles entre les

chaînes de polypyrrole et les nanofibres de cellulose oxydée. Le revêtement de polypyrrole sur les films greffés influe sur les caractéristiques du composite telles que l'angle de contact, les propriétés mécaniques, la stabilité thermique ainsi que la conductivité électrique. Dans ces conditions, il est possible d'envisager cette structure dans la conception d'électrodes flexibles à haute performance pour des applications telles que les condensateurs, les batteries ou encore les capteurs.

Mots-clés : Nanofibres de cellulose oxydée, polypyrrole, 1-(2-cyanoethyl)pyrrole, greffage.

7.3 Abstract

In this study, conductive composite films were synthesised based on oxidised cellulosic nanofibres (CNFo), 1-(2-cyanoethyl)pyrrole, and pyrrole. The 1-(2-cyanoethyl)pyrrole was reduced to N-(3-aminopropyl)pyrrole before being grafted onto carboxyl groups of CNFo. Oxidative polymerisation of polypyrrole (PPy) was conducted in an iron (III) chloride (FeCl_3) solution, onto the N-(3-aminopropyl)pyrrole grafted. The resulting composite films were characterised by Fourier transform infrared - attenuated total reflection spectroscopy, scanning electron microscopy equipped with energy-dispersive X-ray spectroscopy, tensile strength measurement, thermogravimetric analysis, wettability, and electrical conductivity measurements. The grafting of 1-(2-cyanoethyl) pyrrole played a leading role in improving these properties by increasing the potential connections between conducting polymer chains and cellulose fibres. The outcomes show that the PPy nanoparticles coating the grafted films improve several properties of our composite such as wettability, mechanical properties, thermal protection, and more importantly, electrical conductivity, which was improved by a factor of 10^5 compared to that of the uncoated films. In this condition, this nanostructure could be considered in the design of high-performance electrodes for supercapacitors, batteries, and sensor applications.

Keywords: Oxidized cellulosic nanofibres, Polypyrrole, 1-(2-Cyanoethyl)pyrrole, Grafting

7.4 Introduction

Considering the growing interest and demand for new technologies with high-performance materials in the past 10 years, research has been driven towards new functional nanoscale materials with superior properties. In this way, conducting polymers are promising because of their functional properties, allowing them to be used in many application fields, such as batteries, sensors, and antistatic coatings, among others (Ambade *et al.*, 2013; Wang Z. *et al.*, 2014). Lately, polyacetylene, polyaniline, polythiophene, and polypyrrole (PPy) have been extensively studied, but it appears that PPy is one of the most promising conducting polymers for most applications, such as electronic (supercapacitors) and biomedical (biosensors, blood purification) applications. This is because of its biocompatibility, environmental and thermal stability, and high electrical conductivity (Molina *et al.*, 2010; Vaitkuviene & Kaseta, 2013). However, PPy presents poor processability and mechanical properties that limit its commercial applications (Sangawar & Moharil, 2012).

In order to overcome these physical problems, considerable attention has been focused on a possible reinforcement of the matrix with natural fibres such as bacterial and algal cellulose, dextrin, carboxymethylcellulose, and chitosan (Cabuk *et al.*, 2014; Ding *et al.*, 2010; Ionescu *et al.*, 2006; 2014; Otero & Vasquez, 1995; Sasso *et al.*, 2010; Zare *et al.*, 2014). Among these, cellulose, which is the most abundant natural polymer on Earth, demands great interest. Indeed, using cellulose-based materials is advantageous since cellulose is renewable, unlimited, and biodegradable. The wood nanocellulose fibres used in this study were obtained by a TEMPO oxidation reaction, which is a regioselective reaction that chemically modifies the primary alcohol groups of cellulose (Paquin *et al.*, 2013; Rattaz *et al.*, 2011). The advantages of using oxidised cellulose fibres include their large specific surface area, their microporous structure and surface charges for good adherence, and their good mechanical properties (Syverud & Stenius, 2009). The polymerisation of PPy on the surface occurs when the cellulose nanofibres are dipped in a solution of iron chloride in the presence of pyrrole. Usually, the bonds formed between the PPy and the reinforcement are weak electrostatic interactions (Jradi *et al.*, 2012). The main goal of the current study was to graft 1-(2-cyanoethyl)pyrrole on CNFo before

performing the deposition of PPy as described above. The 1-(2-cyanoethyl)pyrrole offers the possibility of creating covalent bonds (amide) between carboxylic groups and the conducting polymer (Lee & Schmidt, 2010). Therefore, the cellulose was first grafted (PyCNFo) before the synthesis of the final composite (p (PyCNFo)) via polymerisation of PPy using FeCl_3 .

7.5 Experimental section

7.5.1 Materials

Pyrrole ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$), iron III chloride (FeCl_3), 1-(2-Cyanoethyl) pyrrole ($\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2$) and all other chemicals were purchased from Sigma Aldrich and used as received. A commercial never-dried bleached Kraft wood pulp was used as the cellulose sample for the production of CNFo through the TEMPO oxidation and sonication treatments (Rattaz *et al.*, 2011), which confer a carboxyl rate of 1600 mmol/kg. The width and length of nanofibres are estimated at 3.5 ± 1.0 and 306 ± 112 nm. Nevertheless, a small proportion of microfibrillated cellulose is still present.

7.5.2 Methods

7.5.2.1 Synthesis of PyCNFo

In order to graft the 1-(2-cyanoethyl)pyrrole onto the CNF, it needs to be reduced in N-(3-aminopropyl)pyrrole. The product was formed in agreement with the data gathered in the literature (Naji *et al.*, 2003; Rajesh *et al.*, 2005). A yellow oily product was obtained and stored at 4 °C for further use. The reduction was confirmed by ^1H NMR and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy analysis. The yield was approximately 90% (Abu-Rabeah *et al.*, 2005; Naji *et al.*, 2003). δH (400 MHz; CDCl_3): 1.90 (2H, quint, CH_2 -2), 2.70 (2H, t, CH_2 -3), 3.96 (2H, t, CH_2 -1), 6.15 (2H, d, CH- β), 6.66 (2H, d, CH- α). FTIR spectrum (cm^{-1}): 3364 and 3300 (NH) (lit. [Rajesh *et al.*, 2005] 3370 and 3295).

To synthesise PyCNFo, N-(3-aminopropyl)pyrrole was introduced into a pH 7 buffer solution containing CNFo at a concentration of 0.5% and mixed for 10 min.

To start the grafting, 1-ethyl-[3-(dimethylamino)propyl]-3-ethylcarbodiimide (EDC) and N-Hydroxysuccinimide (NHS) were added (Abu-Rabeah *et al.*, 2005). The quantities of N-(3-aminopropyl)pyrrole, NHS, and EDC have been calculated to graft 10%, 20%, and 50% of the carboxylic groups of the CNFo (1600 mmol/kg). The solution was stirred for 3 h before being placed in a dish and dried in a forced air oven for two days. The cast films were analysed with FTIR and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) to confirm that the grafting did occur.

7.5.2.2 chemical polymerization of p (PyCNFo)

A transparent film was prepared from a PyCNFo suspension at a concentration of 0.5%. The film was dipped in a solution of 0.2 M FeCl₃ for 10 min at room temperature. Then, 2 ml of pyrrole was added and dispersed over the entire film. After 30 min of polymerisation, the film was black and completely coated with PPy nanoparticles. The composite was thoroughly rinsed with distilled water and placed in a solution of 0.1 M hydrochloric acid (HCl), according to the literature (Hu *et al.*, 2011) to enhance the conductivity. Finally, the film was dried between two hot plates at 80 °C.

7.5.2.3 Characterization

7.5.2.3.1 FTIR-ATR Spectroscopy

The effects of modification treatments on the surface chemistry of CNFo were examined by FTIR. The spectra were obtained at room temperature on a Nicolet IS10 FT-IR spectrometer (ThermoScientific) equipped with a Diamond/ZnSe crystal. Each spectrum was acquired in the range of 4000–600 cm⁻¹ from 16 scans with a resolution of 4 cm⁻¹. Duplicates of each sample were analysed at five different points.

7.5.2.3.2 Scanning Electron Microscopy

The surface morphology of the samples was studied using scanning electron microscopy (SEM) with a JEOL JSM T300 microscope and EDX analysis. Only the PyCNFo samples (10%, 20%, and 50%) were gold-coated using an Instrumental Scientific Instrument PS-2 coating unit, since the p (PyCNFo) composites (10%, 20%, and 50%) are

conductors. The operation was conducted in secondary electron mode at a beam current of 100 μA with an accelerating voltage of 15 kV.

7.5.2.3.3 Tensile Strength

The tensile strength of the PyCNFo (10%, 20%, and 50%) and p (PyCNFo) (10%, 20%, and 50%) were measured on a universal testing machine (Instron 4201) at room temperature. The elongation at break and Young's modulus of these samples were measured. Samples of dimensions 30 mm in length, 15 mm in width, and approximately 0.08 mm in thickness were cut from the cast film and used in these measurements. The average value of six replicates for each sample was obtained.

7.5.2.3.4 Wettability

Static distilled water contact angle measurements have been carried out on PyCNFo (10%, 20%, and 50%) and p (PyCNFo) (10%, 20%, and 50%). The contact angles were determined by measuring the angle between the samples surface and the tangent to the drop at the solid-liquid air point using a Contact angle system OCA20 (DataPhysics). At least five drops (2 μL) of water were deposited onto each substrate and a total 300 images were captured within 30 second for each drop. The investigation was carried out with an accuracy of $\pm 1^\circ$ at a temperature of 25 $^\circ\text{C}$.

7.5.2.3.5 Thermogravimetric Analysis

Thermal stability analysis of the samples was carried out in a Perkin-Elmer (Pyris Diamond) Thermoanalyzer. Samples of CNFo, PyCNFo (10%, 20%, and 50%) and p(PyCNFo) (10%, 20%, and 50%) were heated in open alumina pans from 25 to 600 $^\circ\text{C}$, under a nitrogen atmosphere, at a heating rate of 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$. Then, the samples were heated from 600 to 950 $^\circ\text{C}$ under air at a heating rate of 15 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

7.5.2.3.6 Electrical Conductivity Measurements

The electrical conductivity of the samples was measured at room temperature by a four-point probe method with the ResTest apparatus from Jandel Engineering Ltd. The probe was equipped with four tungsten carbide needles with a diameter of 100 μm and

spaced 1 mm apart. The sheet resistance (R_s , ohms per square) and thickness (t , cm) were used to calculate the specific resistivity, ρ (Éq. 7.1) and the corresponding conductivity, r ($S \cdot cm^{-1}$) (Éq. 7.2).

$$\rho = R_s \cdot t \quad \text{Éq. 7.1}$$

$$r = 1/\rho \quad \text{Éq. 7.2}$$

7.6 Results and Discussion

To obtain a functionalised CNFo that can be conjugated with PPy, we first reduced 1-(2-cyanoethyl)pyrrole in N-(3-aminopropyl)pyrrole using $LiAlH_4$ in anhydrous ether. Then, PyCNFo was synthesised by coupling N-(3-aminopropyl)pyrrole to carboxylic groups on CNFo via EDC/NHS chemistry (Figure 7.1). In a second step, we polymerised PPy onto PyCNFo, from pyrrole by using $FeCl_3$ as an oxidant (Figure 7.1). Analysis by FTIR indicated that the coupling between CNFo and N-(3-aminopropyl)pyrrole was a success.

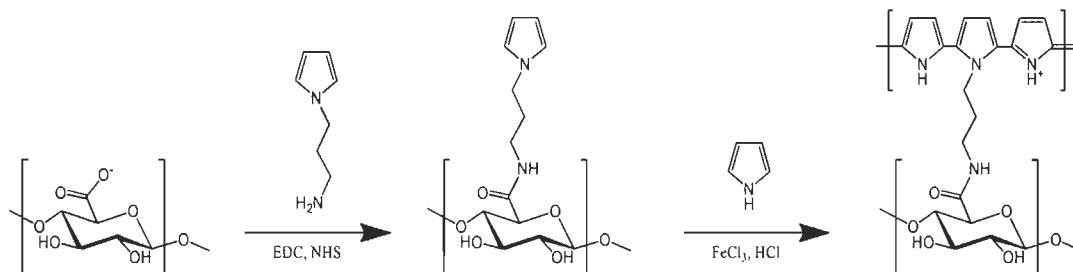


Figure 7.1 Chemical structure of the p(PyCNFo) composite

Figure 7.2 shows the FTIR spectrum of the PyCNFo and p(PyCNFo) samples in the range of $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$. The absorbance of the $-OH$ bands around $3280, 1420\text{ cm}^{-1}$ of CNFo appears on the two spectra. The band at $1380\text{--}1310\text{ cm}^{-1}$ is attributed to the antisymmetric COO^- stretching or aliphatic $C-H$ deformation (Araki *et al.*, 2001). The spectrum from PyCNFo reveals that both surface modification treatments have succeeded in coupling N-(3-aminopropyl)pyrrole with CNFo carboxyl groups. Several of the bands originating from both materials are shared on the spectra, thus indicating the co-existence of the two starting materials in the modified products. Of these, the peaks at 3334 and

1532 cm^{-1} could be attributed to the N–H stretching vibrations of secondary amides and N–H bending. A band at 1242 cm^{-1} results from interaction between N–H bending vibrations and C–N stretching (Clothup *et al.*, 1990). Moreover, the band at 1330–1310 cm^{-1} demonstrates the C–H and C–N in-plane deformation vibration, respectively. The peak at 1050 cm^{-1} is attributed to C–N stretching of tertiary amine. The carbodiimide-mediation clearly resulted in the generation of amide bonds, as shown by the presence of amide II (combination of N–H deformation and C–N stretching near 1250 cm^{-1}) and N–H stretching (3334 cm^{-1}) bands. Additionally, the spectrum of p(PyCNFo) shows a small peak at 1634 cm^{-1} that is attributed to the C=C stretching of polypyrrole (Aguilar-Hernandez & Potje-Kamloth, 1999).

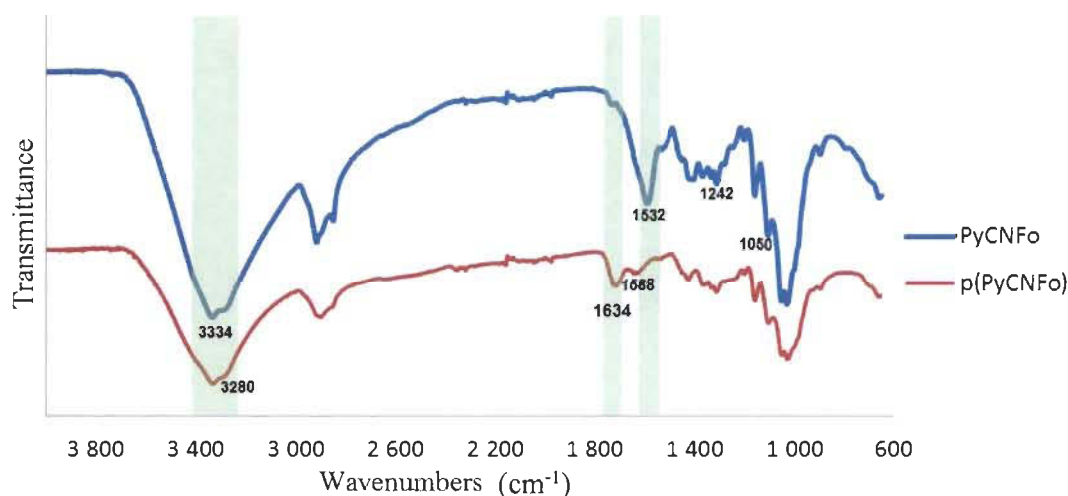


Figure 7.2 FTIR absorbance spectra of PyCNFo and p(PyCNFo)

To further investigate the grafting, EDX analyses were performed on the surface of PyCNFo (10%, 20%, and 50%) samples and have confirmed the presence of N on the surface. As no nitrogen is found in the CNFo, this was used as confirmation of the presence of the N-(3-aminopropyl)pyrrole on the surface. The quantitative analysis of C, O, N, and other elements was performed and the results are listed in Table 7.1. Note that each sample spectrum was acquired from the entire area of the SEM micrograph, not a single point. In Table 7.1, it is also possible to note an increase in nitrogen percentage with increasing grafting percentage of the N-(3-aminopropyl)pyrrole, which reinforces the idea that the chemical reaction was a success.

Table 7.1 Atomic percent of element of PyCNFo (10-20 and 50 %)

<i>Atoms (At%)</i>	PyCNFo 10%	PyCNFo 20%	PyCNFo 50%
C	50.3	49.5	51.0
O	43.4	42.3	41.3
N	3.6	6.0	7.1
Others	2.7	2.3	0.5

In order to visually study the behaviour of grafted fibres, SEM images of PyCNFo and p(PyCNFo) were analysed. The SEM images confirm the fact that the surface of grafted and polymerised CNFo exhibits compact, wrinkled, and homogeneous mud-like morphology due to the PPy polymerisation (Figure 7.3b) contrary to the nanostructure that is more developed on the surface of grafted CNFo. Many visible aggregates (regular sphere) on the surface of the PyCNFo (Figure 7.3a) could be attributed to N-(3-aminopropyl)pyrrole grafted. Indeed, these aggregates are not present on the ungrafted cellulose fibres (Figure 7.3c). Thus, the presence of aliphatic chains on the surface changes the behaviour of the fibres together, particularly with the presence of sheets on the surface, as demonstrated in Figure 7.3a. With the polymerisation of PPy, the structure appears denser and the fibres are completely covered by PPy nanoparticles. However, some PPy aggregates are visible on the surface. The layer of PPy explains the electric conductor character of our composite. These structural differences have a direct influence on the mechanical properties of the samples, as we have seen during tensile strength tests.

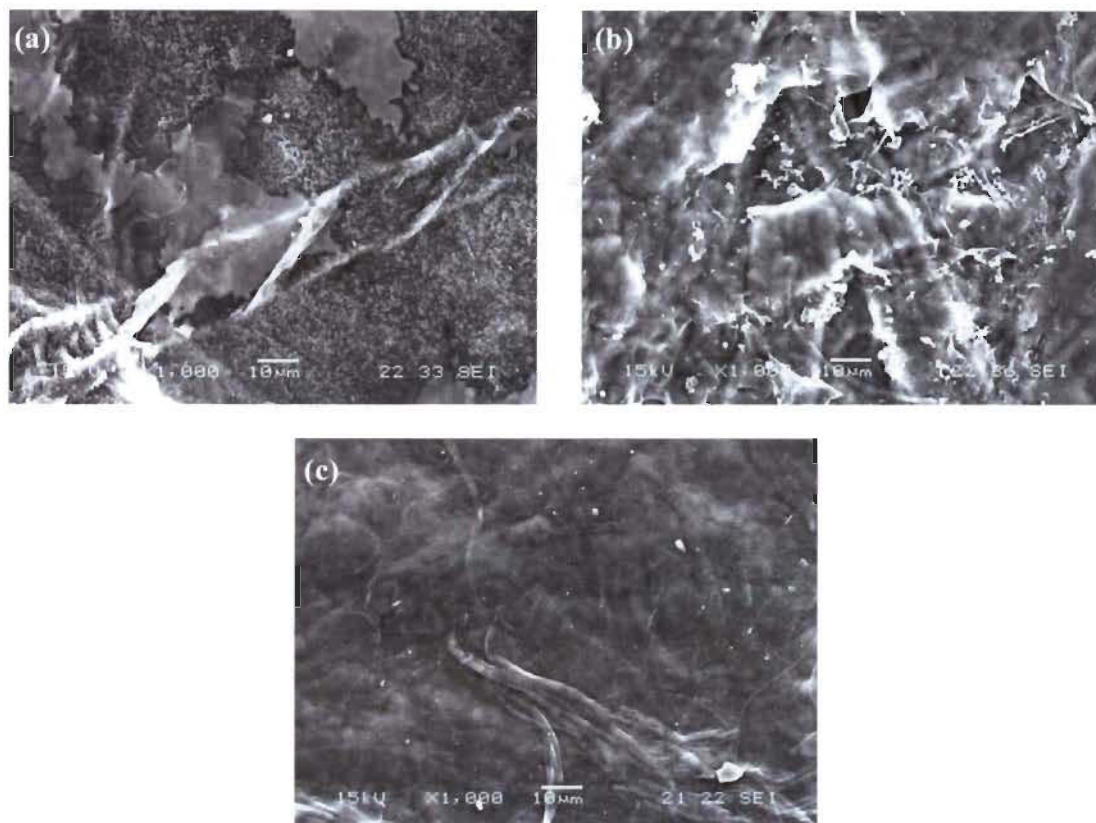


Figure 7.3 SEM micrograph of PyCNFo (a), p(PyCNFo) (b) and CNFo (c)

The thermogravimetric curves of PyCNFo and p(PyCNFo) are presented in Figure 7.4. The analysis has been realised from 60 °C to 600 °C with a ramp rate of 10 °C/min and from 600 to 950° with a ramp rate at 15 °C/min. There are two major weight losses. The first, occurring around 180 °C, was attributed to the destruction of the crystalline region of the CNFo and decomposition of amorphous CNFo into a monomer of D-glucopyranose. The second, occurring around 640 °C, was attributed to the destruction of carbon chains. We can observe that the p(PyCNFo) has a better thermal resistance than the PyCNFo, in general. If we look closer to the thermal degradation curves of the grafted and polymerised CNFo samples, it can be seen that the 50 % grafted composite is better, except for temperatures between 180 °C and 360 °C, where the 20 % grafted composite is the best. Thus, the thermal stability of the composite seems to be increased until 600 °C by the presence of PPy. The aliphatic chains of PPy confer thermal protection to the cellulose fibres. Regarding PyCNFo samples, one can see the same

improvement to the thermal stability, which could be attributed to the grafted N-(3-aminopropyl)pyrrole that offers thermal processing advantages. This improvement can be potentially extended if we increase the grafting degree of aliphatic chains.

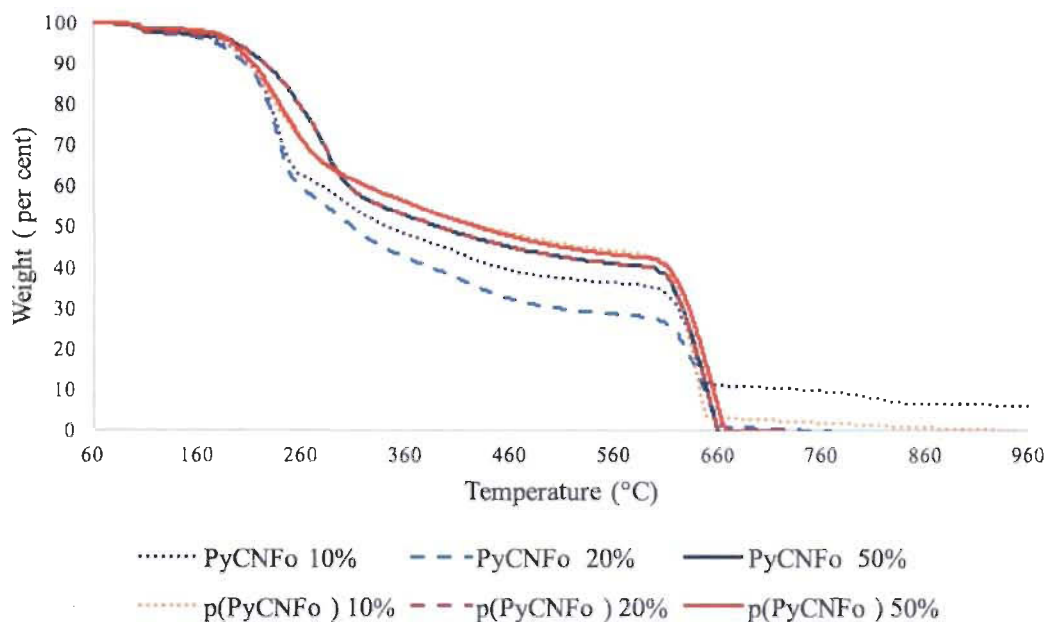


Figure 7.4 Thermogravimetric analysis of PyCNFo and p(PyCNFo) (solid line: samples at 50 %; dash dot line: samples at 20 %; dot line: samples at 10 %)

The mechanical properties of PyCNFo and p(PyCNFo) were obtained after a clear breaking of samples and are shown in Table 7.2. It is important to note that the mechanical properties of pure PPy are very poor, owing to the chemical polymerisation, which gives PPy powder form and thus, no film can be cast. The results in Table 7.2 demonstrate that increasing the degree of grafting on the cellulose fibres leads to a decrease in strength for the unpolymerised PyCNFo. The presence of aliphatic chains affects the mechanical properties of the films, and this decrease can be attributed to the loss of interactions of inter- and intra-molecular hydrogen bonding between fibres. These interactions result of the presence of free carboxyl groups. Therefore, a 50 % degree of grafting of carboxyl groups causes a greater loss of cohesion of the fibres and poorer mechanical properties. The elongations at break (%) at different grafting degrees of the CNFo are similar. In this context, the Young's modulus values of the PyCNFo confirm a lower stiffness of the samples, which is conferred by the presence of grafted N-(3-aminopropyl)pyrrole.

Table 7.2 Mechanical properties, conductivity and contact angle of PyCNFo and p(PyCNFo) samples

	Stress (MPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Conductivity (S/cm)	Contact angle (°)
PyCNFo 10%	28.8 ± 1.6	1.72 ± 0.19	4.7 ± 0.2	$(4.30 \pm 0.40) \times 10^{-5}$	55.8 ± 3.8
PyCNFo 20%	25.2 ± 3.1	1.70 ± 0.15	4.4 ± 0.8	$(4.31 \pm 0.30) \times 10^{-5}$	59.8 ± 3.4
PyCNFo 50%	20.7 ± 2.5	1.50 ± 0.30	4.8 ± 0.1	$(6.50 \pm 0.30) \times 10^{-5}$	75.8 ± 4.3
p(PyCNFo) 10%	53.2 ± 9.3	2.53 ± 0.39	3.9 ± 1.0	5.86 ± 2.65	73.4 ± 2.5
p(PyCNFo) 20%	56.6 ± 3.2	2.52 ± 0.29	4.9 ± 0.6	5.93 ± 1.12	75.7 ± 4.8
p(PyCNFo) 50%	67.0 ± 3.4	2.45 ± 0.26	6.2 ± 0.2	19.98 ± 4.74	76.1 ± 4.3

It is interesting to note that in the presence of PPy, the mechanical properties of the samples are significantly improved (by a factor of two). In the current literature, PPy has not yet been recognised to improve the mechanical properties of any composites (Jardi *et al.*, 2012). To explain this improvement due to the presence of PPy, it is possible to think of the establishment of covalent bonds between the cellulose fibres through the intermediary of PPy chains, which polymerise onto the grafted pyrrole molecule (Figure 7.5). This hypothesis seems to be confirmed, since the mechanical properties and elongation at break seem to increase with the grafting degree of fibres and more evidently for the 50 % grafted. Thus, statically, the percentage of formation of these intermolecular bonds should grow with increased presence of grafted pyrrole.

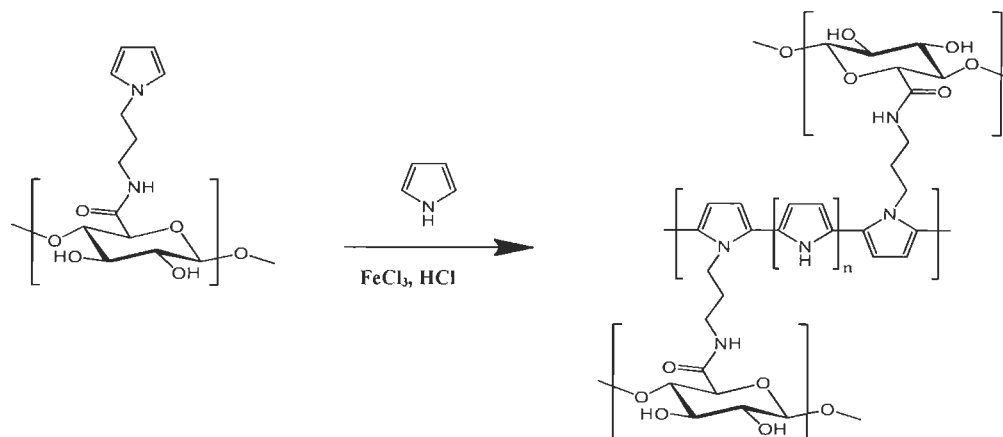


Figure 7.5 Chemical structure and proposed pathway of the covalent bond formation between the PyCNFo fibres via the polymerization of polypyrrole

In conclusion, the improved mechanical properties of p(PyCNFo) compared to those of PyCNFo could be explained by the contribution of the polymerisation of PPy. However, the decreased behaviour of grafted CNFo could be attributed to the weakened inter- and intra-molecular hydrogen bonding of cellulose nanofibres caused by the incorporation of grafted N-(3-aminopropyl)pyrrole. Therefore, it is interesting to note that PPy increases the mechanical properties of composites.

Beyond increasing the mechanical properties, the presence of PPy in the composite increases the hydrophobic character. The values of the contact angle measured with distilled water are shown in Table 7.2. The grafting of N-(3-aminopropyl)pyrrole gave the expected increase in hydrophobic character (75.8°), which is explained by the presence of the aliphatic chain from the pyrrole derivative. With only 10% of grafting, the behaviour is quite hydrophilic, owing to the lower presence of aliphatic chains and the higher presence of free carboxyl groups. The addition of polymerisation of PPy on the surface achieves the same degree of hydrophobicity as PyCNFo 50 %, whatever the degree of fibres grafted. These results can be explained by a layer of PPy on the surface, which completely covers the fibres, thus concealing any difference in grafting percentage.

The electrical conductivities of the samples were determined and the results are shown in Table 7.2. It was observed that the conductivity is very low for the grafted CNFo (6.51×10^{-5} S/cm), regardless of the degree of grafting. This result can be explained by

the insulating character of cellulose and the presence of aliphatic chains that do not have a conjugated system to allow the delocalisation of electrons. For the grafted and polymerised CNFo samples, the conductivity is multiplied by 10^5 (20 S/cm). This behaviour is attributed to the formation of a continuous conducting PPy layer that homogeneously coats the surface of PyCNFo. As expected, the insulating character of cellulose was inhibited by a PPy layer and the grafted N-(3-aminopropyl)pyrrole. The effect of the grafting degree is significant, because the conductivity is four times higher with 50 % grafting than with 10 % and 20 % grafting. These results are superior to those obtained by Zhang *et al.* with tunicate cellulose and PPy via the in situ oxidative chemical polymerisation (10^{-3} S/cm) (Zhang D. *et al.*, 2013) or those obtained by Xu *et al.* with bacterial cellulose (3.9 S/cm) (Xu *et al.*, 2013). To confirm the good conductivity of our polymerised samples, we have realised a simple installation with a battery (12 V) and a light-emitting diode (LED). The sample is included in the circuit between the white and red wires (bottom) and it is easy to see the powered LED (Figure 7.6) and the magnitude of the light intensity. Even though the conductivity is not yet in the range of metals (over 10^2 S/m), it is clear from Figure 7.6 that our composite exhibits some conductive properties.



Figure 7.6 Demonstration of conductivity of p(PyCNFo) by light-emitting diode (LED)

7.7 Conclusions

In conclusion, the grafting of N-(3-aminopropyl)pyrrole was a success, as confirmed by the FTIR and EDX results. Several analyses performed on the PyCNFo and p(PyCNFo) at different grafting degrees have shown that the deposition of PPy nanoparticles on the surface of PyCNFo improved its mechanical properties (stress and elongation at break), particularly at a high grafting percentage. This is the first time in the literature that PPy is recognised as a mechanical reinforcement for a composite. From our proposed mechanism, the grafting of 1-(2-cyanoethyl)pyrrole played a leading role in improving these properties, as it allows for the connection between chains of conducting polymer and cellulose fibres. The polypyrrole also enabled an improvement in the thermal resistance and the hydrophobic character of the films by forming a protective layer. The combination of PPy and 1-(2-cyanoethyl)pyrrole also allowed obtaining a high conductivity (approximately 20 S/cm), which has never been achieved by simple use of natural fibres and a semiconductor polymer. Such a nanostructure can be foreseen in the design of high-performance electrodes for supercapacitors, batteries, and sensor applications from a renewable source.

7.8 Acknowledgements

Lignocellulosic Materials Research Center (LMRC), Centre de recherche sur les matériaux renouvelables (CRMR), Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT) and the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

7.9 Notes and references

Abu-Rabeah, K., Polyak, B., Ionescu, R.E., Cosnier, S., Marks, R.S., Synthesis and Characterization of a Pyrrole-Alginate Conjugate and Its Application in a Biosensor Construction, *Biomacromolecules*, 6 (2005) 3313-3318.

Aguilar-Hernandez, J., Potje-Kamloth, K., Optical and electrical characterization of a conducting polypyrrole composite prepared by in situ electropolymerization, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 1735-1742.

Ambade, R.B., Ambade, S.B., Shrestha, N.K., Nah, Y.C., Sung-Hwan Han, S.H., Lee, W., Lee, S.H., Polythiophene infiltrated TiO₂ nanotubes as high-performance supercapacitor electrodes, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 2308–2310.

Araki, J, Wada, M., Kuga, S., Steric Stabilization of a Cellulose Microcrystal Suspension by Poly(ethylene glycol) Grafting, *Langmuir*, 17 (2001) 21–27

Cabuk, M., Alan, Y., Yavuz, M., Unal, H.I., Synthesis, characterization and antimicrobial activity of biodegradable conducting polypyrrole-graft-chitosan copolymer, *Appl. Surf. Sci.*, 318 (2014) 168–175.

Clothup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E., Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. 3rd ed.; Academic Press, Inc: San Diego, 1990.

Ding, C., Qian, X., Yu, G., Dopant effect and characterization of polypyrrole–cellulose composites prepared by in situ polymerization process Cellulose, *Cellulose*, 17 (2010) 1067–1077.

Hu, W., Chen, S., Yang, Z., Liu, L., Wang, H., *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011)8453–8457.

Ionescu, R.E., Abu-Rabeah, K., Cosnier, S., Durrieu C., Chovelon, J-M, Marks, R.S, Amperometric algal *Chlorella vulgaris* cell biosensors based on alginate and polypyrrole-alginate gels, *Electroanalysis*, 18 (2006) 1041–1046.

Jradi, K., Bideau, B, Chabot, B., Daneault, C., Characterization of conductive composite films based on TEMPO-oxidized cellulose nanofibers and polypyrrole, *C. J. Mater. Sci.*, 47 (2012)3752–3762.

Lee, J.Y., Schmidt, C.E., Pyrrole-hyaluronic acid conjugates for decreasing cell binding to metals and conducting polymers, *Acta Biomater.*, 6 (2010) 4396–4404.

Molina, J., Fernández, J., Del Río, A.I., Lapuente, R., Bonastre, J., Stability of conducting polyester/polypyrrole fabrics in different pH solutions Chemical and electrochemical characterization, *Polym. Degrad. Stab.*, 95 (2010) 2574–2583.

Naji, A., Cretin, M., Persin, M., Sarrazin, Electrical characterization of the ionic interactions in *N*-[3-(dimethylpyridyl-2-yl) aminopropyl] polypyrrole and *N*-(3-aminopropyl) polypyrrole membranes *J. Membrane Sci.*, 212 (2003) 1–11.

Paquin, M., Loranger, E., Hannaux, A., Chabot, B., Daneault, C., The Use of Weissler Method for Scale-Up a Kraft Pulp Oxidation by TEMPO-Mediated System from a Batch Mode to a Continuous Flow-Through Sonoreactor *Ultrason. Sonochem.*, 20 (2013) 103–108.

- Otero, T.F., Vasquez, M.V., Electrogenation of a composite polypyrrole-carboxymethylcellulose : kinetic study, *J. Electroanal. Chem.*, 397 (1995) 171-176.
- Rajesh, Bisht, V., Takashima, W., Kaneto, K., An amperometric urea biosensor based on covalent immobilization of urease onto an electrochemically prepared copolymer poly(N-3-aminopropyl pyrrole-co-pyrrole) film, *Biomater.*, 26 (2005) 3683-3690.
- Rattaz, A., Mishra, S., Chabot, B., Daneault, C., Cellulose nanofibres by sonocatalysed-TEMPO-oxidation, *Cellulose*, 18 (2011) 585–593.
- Sangawar, V.S., Moharil, N.A., Study of electrical, thermal and optical behavior of polypyrrole filled PVC: PMMA thin film thermoelectrets, *Chem. Sci. Trans.*, 1 (2012) 447–455.
- Sasso, C., Zeno, E., Petit-Conil, M., Chaussy, D., Belgacem M.N., Tapin-Lingua, S., Beneventi, D., Highly conducting polypyrrole/cellulose nanocomposite films with enhanced mechanical properties, *Macromol. Mater. Eng.*, 295 (2010) 934–941.
- Syverud, K., Stenius, P., Strength and barrier properties of MFC films, *Cellulose*, 16 (2009) 75–85.
- Vaitkuvienė, A., Kasetas, V., Evaluation of cytotoxicity of polypyrrole nanoparticles synthesized by oxidative polymerization, *J. Haz. Mater.*, 250-251 (2013) 167-174.
- Wang, Z., Tammela, P., Zhang, P., Strømme, M., Nyholm, I., *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 7711-7716.
- Xu, J., Zhu, L., Bai, Z., Liang, G., Liu, L., Fang, D., Xu, W., Cotton fabrics coated with lignosulfonate-doped polypyrrole for flexible supercapacitor electrodes, *Org. Electron.*, 14 (2013) 3331-3338.
- Zare, E.N., Lakouraj, M.M., Mohseni, M., Biodegradable polypyrrole/dextrin conductive nanocomposite: Synthesis, characterization, antioxidant and antibacterial activity, *Synth. Met.*, 187 (2014) 9–16.
- Zhang, D., Zhang, Q., Gao, X., Piao, G., A Nanocellulose Polypyrrole Composite Based on Tunicate Cellulose, *Int. J. Polym. Sci.*, 2013, (2013) 1-6.

Chapitre 8 - ARTICLE SCIENTIFIQUE III, Axe conducteur

8.1 Avant-propos

L'article scientifique III a pour titre anglophone : « Comparison of three polypyrrole-cellulose nanocomposites synthesis ». Cet article vient conclure l'axe conducteur, avec une comparaison des trois méthodes de synthèse du composite Polypyrrole-TOCN étudiées précédemment. Il a été soumis à la revue scientifique « Journal of Advances in Nanomaterials » des éditions Isaac Scientific Publishing et a été publié en Décembre 2016 (*Journal of Advances in Nanomaterials*, Volume 1, Numéro 2 (27 Décembre 2016), p.107-114).

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont dans l'ordre :

Benoît Bideau, M.Sc.A

Étudiant au doctorat en science et génies des matériaux lignocellulosiques

Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie, biochimie et physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Benoit.bideau@uqtr.ca

Eric Loranger, Ph.D.

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance

Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Eric.loranger1@uqtr.ca

Claude Daneault, Ph.D.

Co- Directeur de thèse

Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Claude.Daneault@uqtr.ca

Contribution des auteurs : M. Bideau est le principal auteur de cet article et a effectué l'ensemble des expériences scientifiques. M. Loranger est le directeur de cette recherche et M. Daneault en est le codirecteur.

8.2 Résumé

Dans cette étude, des films composites à base de nanofibres de cellulose oxydée TEMPO (TOCN) et de polypyrrole (PPy), ont été synthétisés par trois procédés différents. Ces composites flexibles ont été analysés par microscopie électronique à balayage (SEM), par analyse thermogravimétrique, par des mesures d'angle de contact et enfin par des tests mécaniques et électriques. Les composites développés ont montré des propriétés mécaniques intéressantes pour le composite TOCN/PPy-3 de par son module d'Young (6.35 GPa) et sa contrainte de traction (65.6 MPa), tandis que le composite TOCN/PPy-1 a démontré de meilleures propriétés électriques (51.6 S/cm) essentielles pour d'autres applications telles que des électrodes flexibles. Parmi les méthodes proposées, le greffage du N-(3-aminopropyl)pyrrole était également intéressant, car il présente des propriétés intermédiaires aux deux autres composites, et représente un bon compromis entre les propriétés mécaniques et électriques. Selon leur application finale et par le choix d'un procédé de fabrication approprié, ces composites peuvent être pris en compte dans la conception des électrodes à haute performance pour supercondensateurs, batteries, capteurs ou divers emballages.

Mots-clés : Nanofibres de cellulose, polypyrrole, composite, propriétés mécaniques et électriques.

8.3 Abstract

In this study, composite films based on TEMPO-oxidised cellulose nanofibres (TOCN), and polypyrrole (PPy) were synthesised by three different processes. The flexible composite films were investigated with scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, contact angle measurements, and finally, by mechanical and electrical testing. The developed composites have shown interesting mechanical

properties (TOCN/PPy-3), such as a Young's modulus of 6.35 GPa and tensile stress of 65.6 MPa or electrical conductivity of TOCN/PPy-1 of 51.6 S/cm for further applications, such as flexible electrodes. From the proposed methods, the grafting of N-(3-aminopropyl)pyrrole was also interesting because it presented intermediate properties from all composites, and could represent a good compromise between the mechanical and electrical properties. Depending on their final application and by choosing an appropriate fabrication method, these composites could be considered in the design of high-performance electrodes for supercapacitors, batteries, sensors, or various packaging.

Keywords: Polypyrrole, cellulose nanofibers, mechanical and electrical properties, composite.

8.4 Introduction

Considering the growing interest in the development of nanoscale materials and especially bionanocomposites, research has been driven towards conducting polymers because of their functional properties, allowing them to be used in many application fields, such as batteries, sensors, and antistatic coatings, among others. [1,2]. Of the conducting polymers, a particular interest has been focused on polypyrrole (PPy) because of its high electrical conductivity and thermal and environmental stability [3]. Moreover, ease of synthesis through radical polymerisation coupled with an inexpensive oxidising agent such as ferric chloride, further increase the interest in this polymer [4,5]. However, PPy alone presents poor mechanical properties, which limit its applications [6]. For this reason, several studies have been conducted to improve the physical properties of PPy through the synthesis of PPy-composites. Thus, considerable attention has been focused on the reinforcement of the PPy matrix with natural compounds, such as bacterial and algal cellulose [7], dextrin [8], carboxymethylcellulose [9], chitosan [10], or wood cellulose [11,12,13]. These materials attract great interest, as they all come from renewable resources.

Among them, cellulose demands great interest, because it is the most abundant organic polymer on Earth, it is inexpensive, relatively easy to process, renewable, and biodegradable. Therefore, several studies have been conducted on cellulose/PPy

composites, which are used in flexible energy devices, such as in batteries, ion exchange membranes, or gas and humidity sensors [14,15,16]. The majority of these studies use cellulose derived from *Cladophora* sp. algae or bacteria, and PPy obtained by in situ chemical oxidative polymerisation of pyrrole [17]. Moreover, the abundant hydroxyl groups on the cellulose fibres are favourable for immobilising PPy nanoparticles via hydrogen bonding or electrostatic interactions [18]. These composites are highly porous and can be used as electrode materials in environmentally friendly charge storage devices [17]. The high specific area of cellulose material contributes to obtaining high loading content of PPy nanoparticles. However, coating substances with PPy particles remains a challenge, because the choice of the substrate [19] and the synthesis conditions [20] directly affect the composite properties and morphology.

In this work, we have chosen to use TEMPO Oxidized Cellulose Nanofibres (TOCN) as reinforcement agent in our composite. The cellulose nanofibres are obtained by TEMPO oxidation reactions, which produce carboxylic groups from the modification of the primary alcohol of the cellulose [21,22]. The advantages of using oxidised cellulose fibres include their large specific surface area, microporous structures, high surface charges, for good adherence, and their good mechanical properties [23,24].

As previously mentioned, generally, the bonds achieved between PPy and the reinforcement agent, resulting from in situ chemical polymerisation, are weak electrostatic interactions or hydrogen bonds. The main goal of the current study was to compare three composites resulting from three different synthesis processes. The first process was in situ chemical polymerisation, which results in the composite commonly found in the literature, while the second process consisted of the grafting of 1-(2-Cyanoethyl)pyrrole on TOCN before PPy polymerisation. The 1-(2-Cyanoethyl)pyrrole offers the possibility of creating covalent bonds (amide) between carboxylic groups and the PPy, which are strong bonds [25]. Finally, the third method carried out to synthesise multilayer composites films consisted of polymerisation of pyrrole on the surface of the TOCN film. This study will discuss the composite properties and also highlight potential applications for each synthesis process.

8.5 Materials and Methods

8.5.1 Materials

Pyrrole (C_4H_5N), 1-(2-Cyanoethyl)pyrrole ($C_7H_8N_2$), iron (III) chloride ($FeCl_3$), and all other chemicals were purchased from Sigma Aldrich and used as received. Cellulose nanofibre gel (2.5 %) was obtained by TEMPO oxidation and sonication treatments of a commercial bleached Kraft wood pulp [21]. This oxidation chemically modifies the primary alcohol into a carboxyl functional group. The carboxyl rate was measured at 1440 ± 40 mmol/kg. The gel used is composed of micro- and nanofibres. The ratio was estimated as 30 % of micro and 70 % of nanofibres, with an average width and length of approximately 3.5 ± 1.0 and 306 ± 112 nm, respectively [22].

8.5.2 Methods

8.5.2.1 Preparation of composites

Three protocols were carried out in order to fabricate TOCN/PPy composites. The description of the protocols is given in the following paragraphs, while Figure 8.1 presents a schematic of all the methods. The same ratio of TOCN, pyrrole, and iron chloride was used for each method.

The first method was in situ polymerisation of pyrrole in a TOCN solution. The TOCN solution (60 mL at 0.5 %) and 0.028 mol of pyrrole solution (2 mL) were added to a beaker. Afterwards, the mixture was stirred for 10 min and the oxidant solution ($FeCl_3$) of 0.2 M was added. The mixture was kept under stirring for an additional 30 min before turning black, thus showing polymerisation. Then, the solution was filtered with a Büchner filter (90 mm in diameter) and rinsed thoroughly with distilled water. The resulting film is then placed in a 0.1 M hydrochloric acid (HCl) solution, according to the literature [26], to enhance the conductivity. Finally, the composite (TOCN/PPy-1) was dried between two hot plates at 80 °C and stored before characterisation.

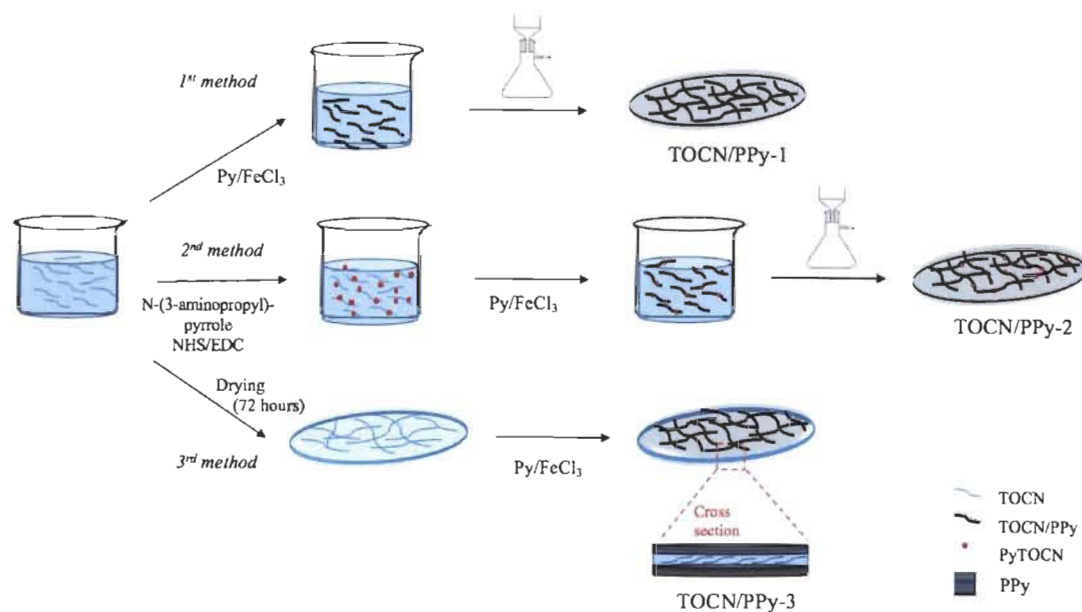


Figure 8.1 Schematic diagram of the three methods used to TOCN/PPy composite synthesis

The second method involves two successive steps: the grafting of 1-(2-cyanoethyl)pyrrole onto the TOCN and the polymerisation of pyrrole on the surface of the fibres. The first step consists of the reduction of 1-(2-cyanoethyl)pyrrole to N-(3-aminopropyl)pyrrole. The product was formed in agreement with the data gathered in the literature [27]. A yellow oily product was obtained and stored at 4 °C for further use. The reduction was confirmed by ^1H NMR (data not shown in this article) with a yield of approximately 90 % [28]. Next, N-(3-aminopropyl)pyrrole was introduced in a pH 7 buffer solution containing CNF at a concentration of 0.5 % and the whole solution was then mixed for 10 min. 1-ethyl-[3-(dimethylamino)propyl]-3-ethylcarbodiimide (EDC) and N-Hydroxysuccinimide (NHS) were added [28] to initiate the grafting. The quantities of N-(3-aminopropyl)pyrrole, NHS and EDC have been calculated in order to graft 25 % of the total available TOCN carboxylic groups (1440 mmol/Kg). The PyTOCN solution was stirred for 3 h. In the second step, a PyTOCN suspension (60 mL) at 0.5 % concentration was mixed with 2 mL of Pyrrole (0.028 mol) for 10 min. A 0.2 M iron chloride solution was added to initiate the polymerisation. The mixture was stirred for 30 min before being filtered with a Büchner filter (90 mm in diameter). The composite was thoroughly rinsed with distilled water and placed in a solution of 0.1 M HCl. Finally,

the composite (TOCN/PPy-2) was dried between two hot plates at 80 °C and stored before characterisation.

The third method was based on multiple layer principle. A 0.5 % solution of TOCN (60 mL) was poured into a 90 mm aluminium dish and dried for 72 h under ambient air to fabricate the TOCN film. Next, the film was immersed in a 0.2 M FeCl₃ solution for 20 min. Then, 2 ml of pyrrole (0.028 mol) was added and distributed over the entire film. After 30 min of polymerisation, the film has completely darkened and is then coated with PPy particles on the surface. The composite was then thoroughly rinsed with distilled water and placed in a 0.1 M HCl solution for 72 h. Finally, the multilayer composite (TOCN/PPy-3) film was dried between two plates at 80 °C and stored before characterisation.

8.5.2.2 Characterization

The composites were all conditioned in a controlled environment room (25 °C, 50 % RH) for 24 h before all characterisation procedures. The thickness was measured by cross-section image analysis from scanning electron microscopy (SEM) micrographs. The ImageJ® software was used to obtain thickness average values of at least five measurements. Infrared spectra were recorded for each composite in attenuated total reflection mode, at room temperature on a Nicolet IS10 Fourier transform infrared spectrometer (ThermoScientific) equipped with a Diamond/ZnSe crystal. Each spectrum was acquired in the range of 4000–600 cm⁻¹. Duplicates of each sample were analysed at five different points. The surface morphology of samples was studied using SEM (JEOL-JSM 5500). Our composites did not need to be gold plated, since they were sufficiently conductive. The roughness was analysed with an Optical Profiler from Veeco Wyko (NT1100) with the 5.0X objective and 1.0 field of view (FOV). The measurement was done in vertical scanning interferometry mode. The average value of three replicates for each sample was collected. The tensile strength of the composites was measured on a universal testing machine (Instron 4201) at room temperature and controlled humidity. The elongation at break and Young's modulus of these samples were determined from the stress–strain curves. The samples used in these measurements were cut from the cast film in dimensions of 23 mm in length, 10 mm in width, and a range of 0.04–0.10 mm in

thickness. The average value of three replicates for each sample was collected. Thermal stability analysis of the composites was carried out in a Perkin-Elmer (Pyris Diamond) Thermoanalyzer. Each composite was heated in open alumina pans from 25 to 600 °C, under a nitrogen atmosphere, at a heating rate of 10 °C/min. Then, samples were heated from 600 to 950 °C under air at a heating rate of 15 °C/min. The contact angles were determined using a Contact angle system OCA20 (DataPhysics). At least five drops (3×10^{-2} μL) of distilled water were deposited on each substrate and a total of 300 images were captured within 30 s for each drop. The electrical conductivity was measured at room temperature by a four-point probe method with the ResTest apparatus from Jandel Engineering Ltd. The probe was equipped with four tungsten carbide needles of diameter 100 μm and spaced 1 mm apart. The resistance, R (Ω); length, L (cm); width, w (cm), and thickness, t (cm) were used to calculate the specific resistivity (ρ) and conductivity (r) in $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ using, respectively, the following formulas (Éq. 8.1) and (Éq. 8.2). The average value of three replicates for each sample was collected and reported as the results.

$$\rho = R \cdot L / (w \cdot t) \quad \text{Éq. 8.1}$$

$$r = 1 / \rho \quad \text{Éq. 8.2}$$

8.6 Results

The composites' characteristics and properties are directly influenced by their production method. Thus, we wish to highlight the impact that the three different methods can have on the TOCN/PPy composites. All the methods used required the presence of an oxidant (iron chloride) to initiate the polymerisation of pyrrole to PPy. The polymerisation resulted in a colour change as the turned black a few seconds after the oxidant was added. The first and second methods consisted of the polymerisation of the pyrrole around cellulose fibres before solution filtration with a Büchner funnel (Figure 8.1). The first is carried out by electrostatic interactions, while the second uses a covalent bond between the PPy particles and the cellulose fibres through the N-(3-aminopropyl)pyrrole. The third method is different because we first synthesise a cellulose film before polymerising the pyrrole on the film surface.

8.6.1 Morphological Structures

SEM images of each composite film were analysed and are shown in Figure 8.2. We can see that all samples were completely covered by PPy particles. The PPy morphology could be described as ‘muddy’ for TOCN/PPy-1 and TOCN/PPy-2 (Figure 8.2a and Figure 8.2b). The surface of the PPy particles exhibits a compact and homogeneous mud-like morphology. In Figure 8.2a, it is possible to see that cellulose fibres have completely disappeared by being covered by PPy particles. Large particles, with diameters of 100–200 nm, are visible and seem to be uniformly aggregated on the fibres. If we compare to Figure 8.2b, the morphology is a slightly different because we can see cellulose fibre shadows under the PPy layer. However, all visible fibres are covered with PPy particles. We suppose that PPy particles are closer to the cellulose fibres, with the presence of covalent bonds, which create a more wrinkled morphology. For TOCN/PPy-3, the morphology is relatively different and seems to be more planar. Indeed, it can be deduced that a TOCN film is covered by a thin layer of PPy particles. Moreover, the structure of a TOCN film is relatively close and compact; hence, all of the pyrrole solution will not be able to diffuse deep into the surface layer. This is why the PPy chains were mostly on the film surface, as demonstrated by Bideau et al. [29]. This method creates a dense cellulose network, which offers higher flexibility and mechanical properties to the composite, but a polymerisation made on the surface, does not lead to a uniform layer on the fibre surfaces (Figure 8.2c). The SEM images attest to the fact that some pores are visible despite PPy particles. These ones could negatively affect the electrical properties. Finally, the morphology of these three composites seems relatively different owing to the processes used. This will have a direct impact on the electrical and mechanical properties. The SEM images suggest a better PPy coverage for the TOCN/PPy-1 and TOCN/PPy-2 than TOCN/PPy-3.

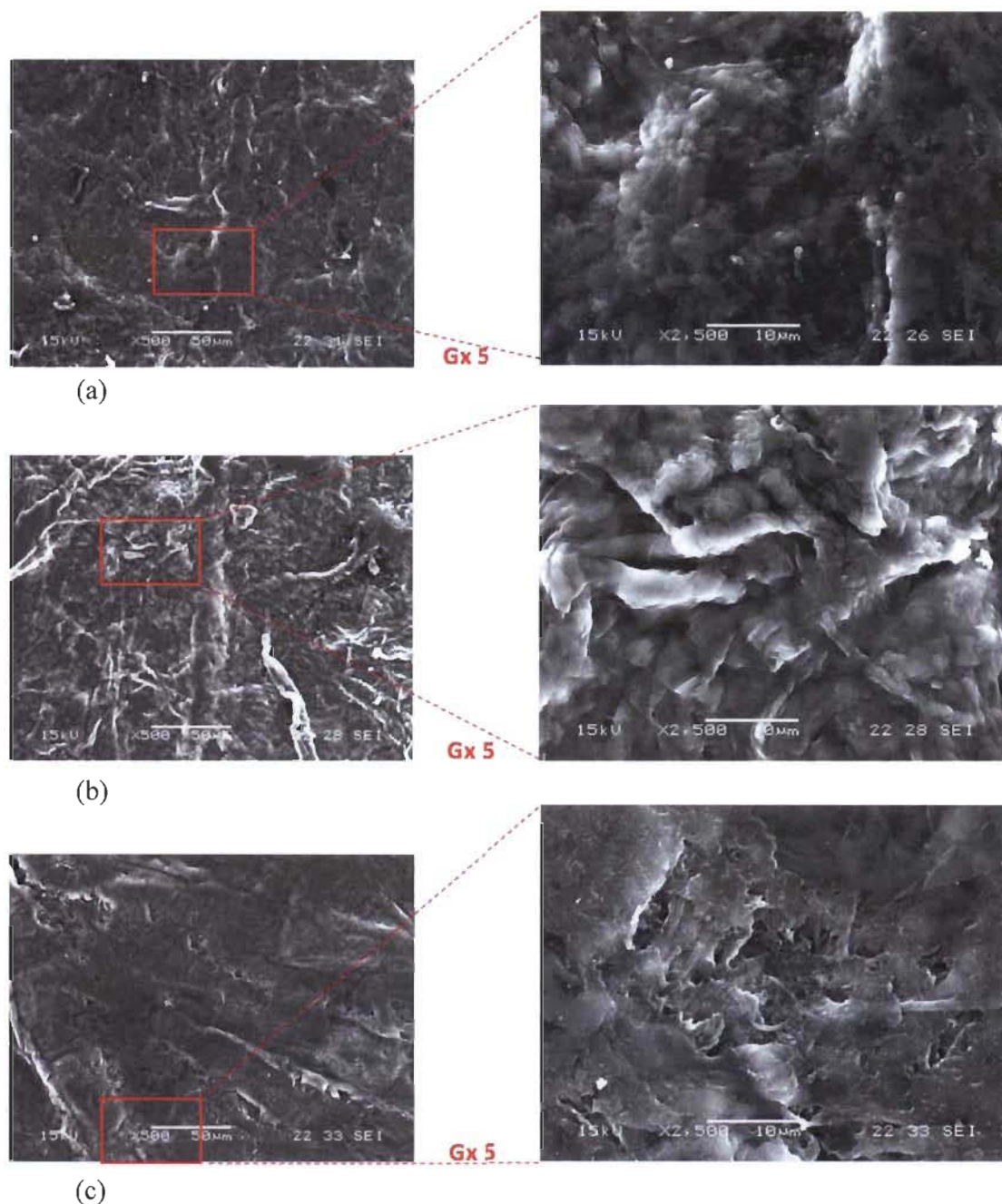


Figure 8.2 SEM images of TOCN/PPy composites made with three different methods: (a) TOCN/PPy-1 made with the first method; (b) TOCN/PPy-2 made with the second method; (c) TOCN/PPy-3 made with the third method

As expected, composites show variable roughness (Table 8.1). TOCN/PPy-1 and TOCN/PPy-2 present the most significant roughness of three composites. In situ polymerisation followed by Buchner filtration has led to a wrinkled arrangement, as

observed in the previous SEM images. Filtration does not achieve an ordered arrangement of fibres, creating a steeped topography. Some PPy particle aggregates will increase the roughness, despite the fact that PPy particles may level the surface by filling the pores. For this reason, these two composites have a much greater roughness than TOCN/PPy-3. Indeed, in the third method, the TOCN films were synthesised before polymerisation. The fibres were sedimented over 72 h (drying), which led to a planar surface. The polymerisation creates a uniform PPy layer on the surface. However, some pores were not totally filled by PPy particles and it generated a slight roughness, which is smaller than the other composites. However, a larger roughness for the same surface area increases the specific surface of a material, which is a sought-after characteristic for battery applications.

8.6.2 Water Contact Angle and Sorption Kinetics

The contact angles and time dependence of the synthesised films were investigated by the dynamic contact angle measurements over time using the static sessile drop method. The measured values are shown in the Table 8.1 and in the Figure 8.3.

Table 8.1 Roughness, Contact angle and conductivity of each composite

	Roughness (μm)	Contact angle ($^{\circ}$)	Conductivity (S/cm)
TOCN/PPy-1	4.14 ± 0.05	73.6 ± 1.1	51.6 ± 5.1
TOCN/PPy-2	4.07 ± 0.28	77.8 ± 1.4	47.6 ± 1.9
TOCN/PPy-3	2.83 ± 0.19	79.6 ± 0.4	21.7 ± 1.7

It was found that the starting and decreasing contact angles depend on the material composition. TOCN material is known to have a hydrophilic character with contact angle in the range $30\text{--}50^{\circ}$ [29,30]. Therefore, the apparent contact angles of TOCN/PPy are larger than those for TOCN material. The incorporation of PPy into the fibres resulted in hydrophobisation of the composite ($73.6\text{--}79.6^{\circ}$), which is explained by the presence of the aliphatic chain of PPy particles. However, as seen from Figure 8.3, the method used

has an important influence on the water contact angle and sorption kinetics. Indeed, TOCN/PPy-3 shows better values than the other two. The presence on the surface of the PPy layer increases the hydrophobic character and helps to slow the composite wetting. After droplet deposition, the contact angle decreased more slowly than those for TOCN/PPy-2 and TOCN/PPy-1. The first method led to faster absorption of the droplet by the composite (Figure 8.3) (twice as fast as the third method). This phenomenon can be explained by the composite roughness and the polymerisation in solution, which did not create a perfect PPy layer on the composite surface. Therefore, hydrophilic fibres of TOCN are more easily accessible to droplets and the resulting absorption is faster. The grafting of N-(3-aminopropyl)pyrrole gave the increase in hydrophobic character (77.8°), which is explained by the covalent bonds between TOCN fibres and PPy chains. For this reason, TOCN fibres are better protected by PPy chains, which are closer, than by electrostatic interaction (TOCN/PPy-1).

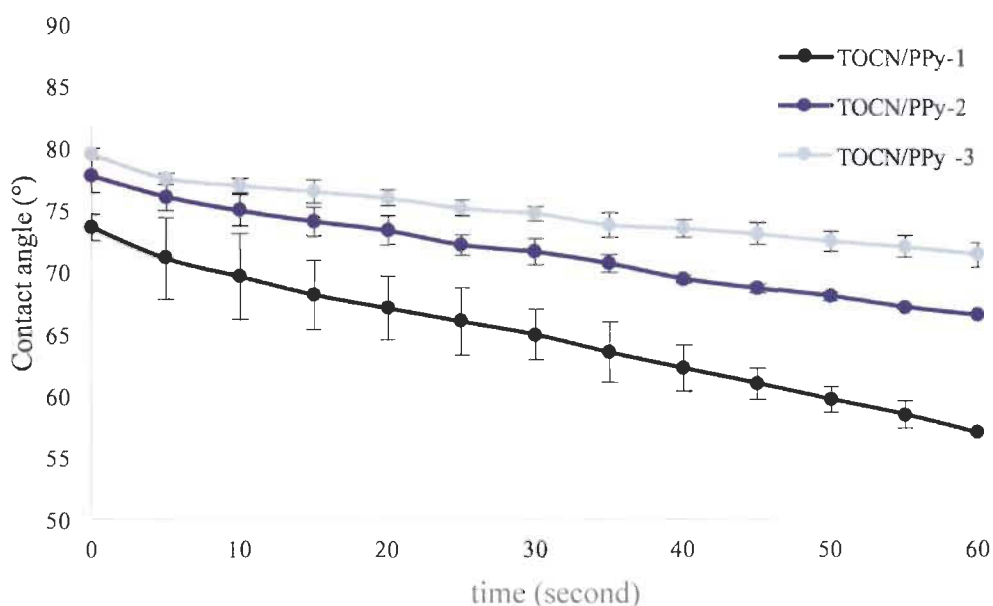


Figure 8.3 Variation of the contact angle as a function of time

8.6.3 Electrical Conductivity

The composites' electrical conductivities are presented in Table 8.1. Cellulose is known to be a good electrical insulator [11]. However, owing to the presence of PPy, the composites show good electrical conductivity. This behaviour is attributed to the

formation of a continuous conducting PPy layer, which hides the cellulose insulating character. Coating homogeneity is very important to promote electron transfer, thus enabling good conductivity. TOCN/PPy-1 and TOCN/PPy-2 lead to the best conductivity with values around 50 S/cm, which is very good for a semiconductor. Indeed, these obtained results are superior to those obtained with tunicate cellulose and PPy via the in situ oxidative chemical polymerisation (10^{-3} S/cm) [30] or with bacterial cellulose (2.7–3.9 S/cm) [31,32]. Cellulose fibres that are coated by PPy particles by electrostatic or covalent bonds confer a better conductivity than multilayer composite (TOCN/PPy-3). This difference in results can be explained by discontinuities between PPy particles in the layer surface, as seen in Figure 8.2c. In this case, the fibres are not coated individually and when there is a discontinuity, the cellulose insulating character affects the overall composite conductivity. Therefore, the total homogeneity of PPy layer is very important to maintain good conductivity

8.6.4 Thermal Properties

The thermogravimetric curves are presented in Figure 8.4 and show clear differences among all the composites. All the composites contained a few traces of moisture, which were eliminated at 110 °C. Beyond weight percentage values, the general trends of the TOCN/PPy-1 and TOCN/PPy-2 curves are similar. We can see a first big weight loss of this composites between 200 and 320 °C, where the corresponding weight loss was attributed to the destruction of the crystalline region and the decomposition of amorphous TOCN. The second weight loss corresponds to the degradation process of the PPy matrix. However, the grafting of PPy chains seems to confer a thermal advantage, since we can observe a later decomposition of the composite TOCN/PPy-2 compared to TOCN/PPy-1. Moreover, it is possible to see that the TOCN/PPy-2 presents a slightly higher stability than the two other composites beyond 600 °C. In comparison, TOCN/PPy-3 shows a higher thermal stability with a first decomposition between 240 and 370 °C. This increased protection can be attributed to the presence of a PPy layer on the surface, which protects the fibres against thermal degradation. Finally, it is possible to observe a slow degradation of PPy material between 450 and 900 °C, until the complete degradation of TOCN/PPy-3.

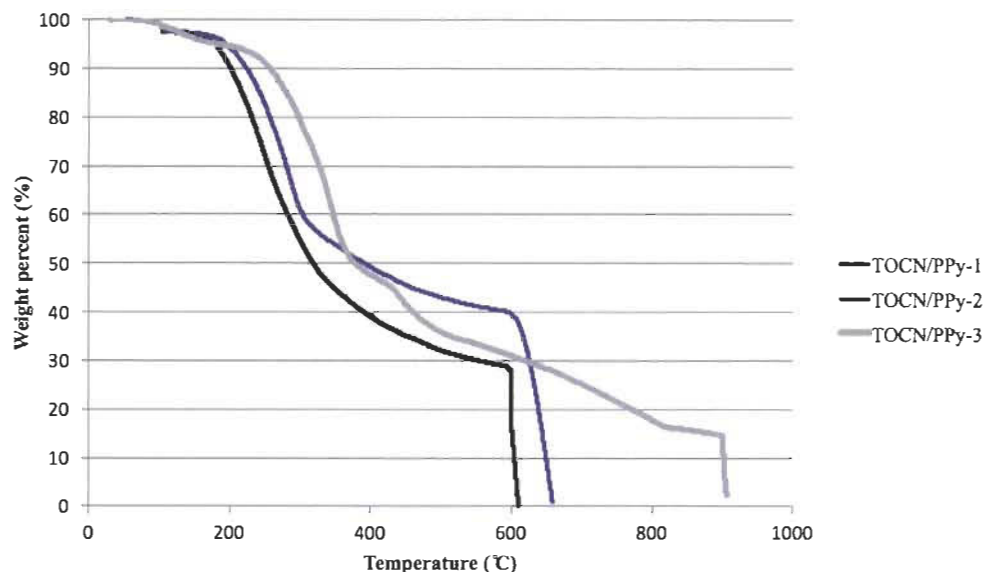


Figure 8.4 Thermogravimetric analysis of each composite

8.6.5 Mechanical Testing

The mechanical properties are shown in Table 8.2. PPy material alone is known to have poor mechanical properties. The tensile results are given after a clear breaking of the composite. The strength of the TOCN/PPy-3 can be attributed to stronger interactions, inter- and intra-molecular hydrogen bonding, occurring in the entangled structure of the cellulose fibres. In comparison, the presence of aliphatic chains around cellulose fibres, limits the mechanical properties of composites as can be seen with TOCN/PPy-1 and TOCN/PPy-2. This decrease (by a factor of two) can be attributed to the loss of interactions between fibres. Indeed, the presence of PPy particles interferes with the TOCN chains and reduces their interactions. However, the presence of grafted N-(3-aminopropyl)pyrrole, slightly increases the strength over TOCN/PPy-1. In the same way, TOCN/PPy-3 shows better Young's modulus than TOCN/PPy-2 and TOCN/PPy-1 owing to higher cross-linking between TOCN fibres. TOCN film confers to TOCN/PPy-3 good flexibility properties because it can be bent up to 180° or even wound up. On the contrary, this structure presents a decreased elongation at break, which is expected with an increased Young's modulus. Indeed, with less interaction between TOCN fibres, TOCN/PPy-1

increases the elongation at break ($\times 1.5$) over TOCN/PPy-3. The grafted N-(3-aminopropyl)pyrrole, TOCN/PPy-2, allows one to obtain a composite with intermediate properties, achieving a good tensile strength while keeping an interesting elongation at break.

Table 8.2 Mechanical properties (Young's Modulus, elongation at break, tensile stress) of each composite

	Young modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Tensile (MPa)
TOCN/PPY-1	1.81 ± 0.33	3.09 ± 0.39	28.7 ± 2.1
TOCN/PPY-2	2.52 ± 0.28	2.55 ± 0.14	42.5 ± 5.4
TOCN/PPY-3	6.35 ± 0.91	1.81 ± 0.49	65.6 ± 0.5

8.7 Conclusions

Flexible TOCN/PPy films were prepared by three different methods and their properties were evaluated. The chemical polymerisation of pyrrole on TOCN films surfaces results in the best mechanical and thermal properties. The results revealed a significant effect of TOCN films in the improvement of the mechanical properties of TOCN/PPy. The PPy layer allowed an increase in the hydrophobic character of the composite. On the contrary, TOCN/PPy-1 presented the worst mechanical properties owing to the low number of interactions between cellulosic fibres. This method, which consists of the in situ polymerisation of pyrrole around the fibres, has demonstrated a better conductive capacity than TOCN/PPy-3. Thus, the PPy particle distribution can be detrimental for the mechanical properties of the films. From our proposed methods, the grafting of N-(3-aminopropyl)pyrrole resulted in intermediate properties of all the composites, which could be a good compromise between the mechanical and electrical properties. Therefore, we can conclude that the method used directly influences the composite conductivity and that the PPy particle distribution has a detrimental effect on the films' mechanical properties. Thus, for electrical applications such as batteries,

capacitors, sensors, or solar cells, for example, the use of TOCN/PPy-1 and TOCN/PPy-2 seems to offer the best prospects, but TOCN/PPy-3 appears to be the best for flexible electrodes.

8.8 Acknowledgements

Lignocellulosic Materials Research Center (LMRC), Centre de recherche sur les matériaux renouvelables (CRMR), Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT) and the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

8.9 References

1. Ambade, R.B.; Ambade, S.B.; Shrestha, N.K.; Nah, Y.C.; Sung-Hwan Han, S.H.; Lee, W.; Lee, S.H. Polythiophene infiltrated TiO₂ nanotubes as high-performance supercapacitor electrodes, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 2308 -2310.
2. Wang, Z.; Tammela, P.; Zhang, P.; Strømme, M.; Nyholm, I. Nanocellulose coupled flexible polypyrrole@graphene oxide composite paper electrodes with high volumetric capacitance, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 7711-7716.
3. Molina, J.; Fernández, J.; Del Río A.I.; Lapuente, R.; Bonastre, J.; Cases, F., Stability of Conducting Polyester/Polypyrrole Fabrics in Different pH Solutions, *Chemical and Electrochemical Characterization. Polym. Degrad. Stab.*, 2010, 95, 2574–2583.
4. Chougulea, M.A.; Pawar, S.G.; Godse, P.R.; Mulik, R.N.; Sen, S.; Patil, V.B. Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films. *Soft. Nanosci. Lett.*, 2011, 1, 6–10.
5. Shinde, S.; Gund, G. Morphological Modulation of Polypyrrole Thin Films Through Oxidizing Agents and Their Concurrent Effect on Supercapacitor Performance. *Electrochim. Acta.*, 2014, 119, 1-10.
6. Sangawar, V.S.; Moharil, N.A. Study of electrical, thermal and optical behavior of polypyrrole filled PVC: PMMA thin film thermoelectrets, *Chem. Sci. Trans.*, 2012, 1, 447–455.

7. Ionescu, R.E.; Abu-Rabeah, K.; Cosnier, S.; Durrieu C.; Chovelon, J-M.; Marks, R.S. Amperometric algal *Chlorella vulgaris* cell biosensors based on alginate and polypyrrole-alginate gels, *Electroanalysis*, 2006, 18, 1041-1046.
8. Zare, E.N.; Lakouraja, M.M.; Mohsenib, M. Biodegradable polypyrrole/dextrin conductive nanocomposite, Synthesis, characterization, antioxidant and antibacterial activity, *Synth. Met.*, 2014, 187, 9–16.
9. Sasso, C.; Beneventi, D.; Zeno, E.; Petit-Conil; M., Chaussy, D.; Belgacem, M.N., Carboxymethylcellulose, a conductivity enhancer and film-forming agent for processable polypyrrole from aqueous medium, *Synth. Met.*, 2011, 161, 397–403.
10. Cabuk, M.; Alan, Y.; Yavuz, M.; Unal, H.I. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Biodegradable Conducting Polypyrrole-Graft-Chitosan Copolymer. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, 318, 168-175.
11. Jradi, K.; Bideau, B.; Chabot, B.; Daneault, C. Characterization of Conductive Composite Films Based on TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers and Polypyrrole. *J. Mater. Sci.*, 2012, 47, 3752-3762.
12. Ding, C.; Qian, X.; Yu, G.; A Dopant Effect and Characterization of Polypyrrole–Cellulose Composites Prepared by In Situ Polymerization Process. *Cellulose.*, 2010, 17, 1067-1077.
13. Sasso, C.; Zeno, E.; Petit-Conil, M.; Chaussy, D.; Belgacem, M.N.; Tapin-Lingua, S.; Beneventi, D. Highly Conducting Polypyrrole/Cellulose Nanocomposite Films with Enhanced Mechanical Properties. *Macromol. Mater. Eng.*, 2010, 295, 934–941.
14. Carlsson, D. O.; Mhraryan, A.; Strømme, M.; Nyholm, L. Tailoring Porosities and Electrochemical Properties of Composites Composed of Microfibrillated Cellulose and Polypyrrole. *RSC Adv.*, 2014, 4, 8489-8497.
15. Olsson, H.; Nyström, G.; Strømme, M.; Sjödin, M.; Nyholm, L. Cycling Stability and Self-Protective Properties of a Paper-Based Polypyrrole Energy Storage Device. *Electrochem Commun.*, 2011, 13, 869-871.
16. Shukla, S.K. Synthesis and characterization of polypyrrole grafted cellulose for humidity sensing. *Inter. J. Biolog. Macromol.*, 2013, 62, 531-536.

17. Mihranyan, A.; Nyholm, L.; Garcia-Bennett, A.E.; Strømme, M. A Novel High Specific Surface Area Conducting Paper Material Composed of Polypyrrole and “Cladophora” Cellulose. *J. Phys. Chem. B.*, 2008, 112, 12249–12255.
18. Cai, J.; Kimura, S.; Wada, M.; Kuga, S. Nanoporous cellulose as metalnanoparticles support. *Biomacromol.*, 2008, 10(1), 87–94.
19. Olsson, H.; Carlsson, D.O.; Nyström, G.; Sjödin, M.; Nyholm, L.; Strømme, M. Influence of the Cellulose Substrate on the Electrochemical Properties of Paper-based Polypyrrole Electrode Materials. *J. Mater. Sci.*, 2012, 47, 5317–5325.
20. Carlsson, D.O.; Sjödin, M.; Nyholm, L.; Strømme, M. A Comparative Study of the Effects of Rinsing and Aging of Polypyrrole/Nanocellulose Composites on Their Electrochemical Properties. *J. Phys. Chem. B.*; 2013, 117, 3900-10.
21. Paquin, M.; Loranger, E.; Hannaux, V.; Chabot, B.; Daneault, C. The Use of Weessler Method for Scale-Up a Kraft Pulp Oxidation by TEMPO-Mediated System from a Batch Mode to a Continuous Flow-Through Sonoreactor. *Ultrason Sonochem.* 2013, 20, 103-8.
22. Rattaz, A.; Mishra, S.; Chabot, B.; Daneault, C. Cellulose Nanofibres by Sonocatalysed-TEMPO-Oxidation. *Cellulose.* 2011, 18, 585–593.
23. Syverud, K.; Stenius, P. Strength and barrier properties of MFC films, *Cellulose*, 2009, 16, 75–85.
24. Saito, T.; Isogai, A. TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions. *Biomacromol.*, 2004, 5, 1983–1989.
25. Lee, J.Y.; Schmidt, C.E. Pyrrole-hyaluronic acid conjugates for decreasing cell binding to metals and conducting polymers, *Acta Biomater.*, 2010, 6, 4396-4404.
26. Hu, W.; Chen, S.; Yang, Z.; Liu, L.; Wang, H. Flexible electrically conductive nanocomposite membrane based on bacterial cellulose and polyaniline. *J. Phys. Chem. B.*, 2011, 115, 8453–8457.

27. Naji, A.; Cretin, M.; Persin, M.; Sarrazin, S. Electrical characterization of the ionic interactions in N-[3-(dimethylpyridyl-2-yl) aminopropyl] polypyrrole and N-(3-aminopropyl) polypyrrole membranes *J. Membrane Sci.*, 2003, 212, 1–11.
28. Bideau, B.; Cherpozat, L.; Daneault, C.; Loranger, E. A conductive nanocomposite based on TEMPO oxidized cellulose and poly(N-3-aminopropylpyrrole-co-pyrrole), *Ind. Crop. Prod.*, DOI:10.1016/j.indcrop.2016.06.003.
29. Bideau, B.; Bras, J.; Saini, S.; Daneault, C.; Loranger, E. Mechanical and antibacterial properties of a nanocellulose composite multilayer, *mat. Sci. Eng. C*, DOI:10.1016/j.msec.2016.08.005.
30. Zhang, D.; Zhang, Q.; Gao, X.; Piao, G. A Nanocellulose Polypyrrole Composite Based on Tunicate Cellulose, *Int. J. Polym. Sci.*, 2013, 1-6.
31. Xu, J.; Zhu, L.; Bai, Z.; Liang, G.; Liu, L.; Fang, D.; Xu, W. Cotton fabrics coated with lignosulfonate-doped polypyrrole for flexible supercapacitor electrodes, *Org. Electron.*, 2013, 14, 3331-3338.
32. Muller, D.; Rambo, C.R.; Porto, L.M.; Schreiner, W.H.; Barra, G.M.O Structure and properties of polypyrrole/bacterial cellulose nanocomposites, *Carbohydr Polym.*, 2013, 94, 655-662.

Chapitre 9 - Conclusion, Axe conducteur

Nous terminerons cet axe conducteur par une synthèse des travaux présentés dans les chapitres 5 à 8 afin d'évaluer le chemin parcouru. Nos résultats nous démontrent qu'il est possible de synthétiser un composite TOCN-PPy à partir de plusieurs oxydants et notamment d'un gaz, ce qui n'avait jamais été exploré. Bien que les propriétés électriques ne soient pas des plus intéressantes à partir de celui-ci, la conductivité obtenue est supérieure à celle proposée par Bober *et al.* [51] avec ces composites TOCN-PPy en présence de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ou de AgNO_3 . L'utilisation de chlorure de fer, comme agent oxydant, a démontré dans son cas des propriétés électriques intéressantes pour un coût de production relativement faible.

Suite à ces résultats, nous avons optimisé les paramètres de polymérisation *in situ* pour l'obtention d'un composite TOCN-PPy. Avec un temps de polymérisation de 30 minutes, une température de réaction de 4 °C, un dopage à l'acide chlorhydrique, nous avons réussi à obtenir une conductivité dix fois supérieure (112.4 S/cm) à celle rencontrée dans la littérature pour des composites à base de cellulose et de polypyrrole (10.4 S/cm) et deux mille fois supérieure aux résultats obtenus par Lay *et al.* [182] pour un composite TOCN-PPy en présence de chlorure de fer. Toutefois, cela n'a été possible qu'en optimisant les ratios monomère - renfort et monomère - oxydant.

Dans le cadre de ce volet conducteur, notre approche a également consisté à greffer les chaînes de polypyrrole sur les TOCN. La présence de groupements carboxyles permet de créer une liaison amide à partir d'une amine primaire. Ainsi, en réduisant le 1-(2-cyanoéthyl)pyrrole en N-(3-aminopropyl)pyrrole, il a été possible de créer cette liaison, avant de synthétiser le PPy en surface du film. Bien que les coûts de cette réaction soient conséquents, cela s'est avéré bénéfique puisque nous avons obtenu des conductivités supérieures (19.98 et 47.6 S/cm) aux résultats présentés dans la littérature.

Le Tableau 9.1 et la Figure 9.1 résument très bien cet axe conducteur, où il a été possible d'améliorer de manière significative la conductivité du composite.

Tableau 9.1 Conductivité des différents composites relevés dans la littérature à base de polypyrrole et d'un renfort cellulosique.

<i>Renfort</i>	Semi-conducteur	Oxydant	Temps de réaction	Meilleure conductivité (S/cm)	[Référence]
TOCN	PPy	FeCl ₃	3 h	5.2 x 10 ⁻²	[182]
TOCN	PPy	Fe(NO ₃) ₃	24 h	2 x 10 ⁻³	[51]
TOCN	PPy	AgNO ₃	7 jours	2 x 10 ⁻⁵	[51]
CB	PPy	APS	4 h	2.7	[178]
CB	PPy	FeCl ₃	2 h	3.9	[177]
NFC	PPy	APS	2 h	10.4	[175]
CMC	PPy	APS	2 h	7.9	[175]
TOCN	PPy	FeCl ₃	30 min	112.4	Chap 6
TOCN	PPy greffé	FeCl ₃	30 min	19.98	Chap 7
TOCN	PPy greffé	FeCl ₃	30 min	47.6	Chap 8

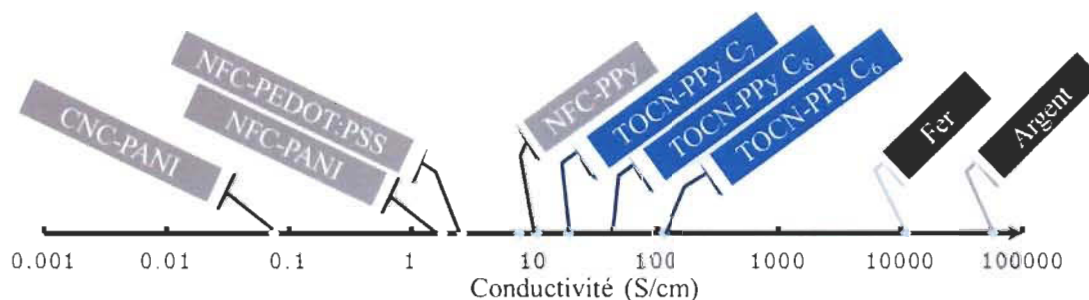


Figure 9.1 Schéma comparatif de la conductivité électrique des semi-conducteurs vis à vis des conducteurs

Axe

Emballage



Chapitre 10 à 12

Chapitre 10 - ARTICLE SCIENTIFIQUE IV, Axe emballage

10.1 Avant-propos

L'article scientifique IV a pour titre anglophone : « Mechanical and antibacterial properties of a nanocellulose-polypyrrole multilayer composite ». Il s'agit du premier article de l'axe emballage et s'attarde à poser les prémices d'une possible utilisation du composite polypyrrole-TOCN, comme emballage antibactérien. Il a été soumis à la revue scientifique « Materials Science and Engineering : C » des éditions Elsevier en Février 2016 et a été publié en décembre 2016 (*Materials Science and Engineering : C*, Volume 69, (1 Décembre 2016), p. 977-984).

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont dans l'ordre :

Benoit Bideau, M.Sc.A

Étudiant au doctorat en science et génies des matériaux lignocellulosiques

Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie, biochimie et physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Benoit.bideau@uqtr.ca

Julien Bras, Ph.D.

Professeur associé

École internationale du papier, de la communication imprimée et des biomatériaux, Grenoble Inp Pagora, 461 rue de la papeterie, 38402 Saint Martin d'Hères, Isère, France

Courriel : Julien.bras@pagora.grenoble-inp.fr

Seema Saini, Ph.D.

Étudiante au doctorat

École internationale du papier, de la communication imprimée et des biomatériaux, Grenoble Inp Pagora, 461 rue de la papeterie, 38402 Saint Martin d'Hères, Isère, France

Courriel : Seema.Saini@lgp2.grenoble-inp.fr

Eric Loranger, Ph.D.

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance

Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Eric.loranger1@uqtr.ca

Claude Daneault, Ph.D.

Co- Directeur de thèse

Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Claude.Daneault@uqtr.ca

Contribution des auteurs : M. Bideau est le principal auteur de cet article et a effectué une partie des expériences scientifiques ainsi que l'élaboration d'une partie des résultats. Mlle Saini a participé à la réalisation des tests bactériens de par son autorisation d'accès à des laboratoires bactériologiques de niveau 2. M. Bras a participé au projet en m'accueillant dans ses laboratoires à Grenoble Inp Pagora (France). M. Loranger est le directeur de cette recherche et M. Daneault en est le codirecteur.

10.2 Résumé

Dans cette étude, un film composite à base de nanofibres de cellulose oxydée au TEMPO (TOCN), d'alcool polyvinylique (PVA) et de polypyrrole (PPy), a été synthétisé via une polymérisation chimique in situ du PPy à la surface des fibres celluloses. Les différents films synthétisés ont été étudiés par microscopie électronique à balayage (MEB), par analyse thermogravimétrique ainsi que par des mesures d'angle de contact. Des essais mécaniques, une évaluation des propriétés antibactériennes et des essais en contact avec des aliments ont été réalisés avec nos films composites. Le composite développé, a démontré un module d'Young (3,4 GPa), un allongement à la rupture (2,6 %) et une contrainte de traction (environ 51 MPa) presque identique au film de TOCN pure, alors que le PPy est connu pour ses propriétés mécaniques faibles. À partir des résultats obtenus par microanalyse chimique élémentaire de la surface du composite par Energie Dispersive de rayons X (EDX), il a été montré que PPy est principalement localisé sur la

surface du composite. Ces résultats ont été confirmés par une augmentation de l'angle de contact de 54,5 à 83 °, une augmentation de la protection thermique ainsi qu'une diminution de l'énergie de surface. L'activité antibactérienne du composite a été évaluée contre les bactéries, Gram positif, *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*) et Gram négatif, *Escherichia coli* (*E. coli*). Les résultats indiquent que le composite est efficace contre l'ensemble des bactéries étudiées comme le montre la baisse de 5,2 log « Colony Forming Unit » (CFU) pour *B. subtilis* et 6,5 log CFU pour *E. coli*. Il en résulte ainsi une destruction totale des bactéries étudiées. Les essais ont démontré une très légère lixiviation de PPy au contact de la géloseensemencée de bactéries. Enfin, le composite a été testé comme un emballage actif sur la viande (foie) afin de mettre en avant sa capacité à limiter la propagation de bactéries et ainsi de maladies possibles. Bien qu'il n'ait pas été évalué sur l'ensemble des bactéries présentes dans le domaine médical, le composite TOCN/PVA-PPy nous apparaît être comme un sérieux candidat aux emballages stériles actifs pour les instruments chirurgicaux.

Mots-clés : Polypyrrole, nanofibres de cellulose, antibactérien, propriétés mécaniques, composite

10.3 Abstract

In this study, a composite film based on TEMPO-oxidized cellulose nanofibers (TOCN), polyvinyl alcohol (PVA) and polypyrrole (PPy) was synthesized *in situ* by a chemical polymerization, resulting in the induced adsorption of PPy on the surface of the TOCN. The composite films were investigated with scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, contact angle measurements, mechanical tests, and evaluation of antibacterial properties. The developed composite has nearly identical Young modulus (3.4 GPa), elongation (2.6%) and tensile stress (about 51 MPa) to TOCN even if PPy, which has poor properties by itself, was incorporated. From the Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) results, it was shown that PPy is mainly located on the composite surface. Results confirmed by an increase from 54.5 to 83° in contact angle, an increased heat protection (Thermogravimetric analysis) and a decrease in surface energy. The nanocomposites were also evaluated for antibacterial activity against bacteria occasionally

found in food: Gram-positive *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*) and Gram-negative bacteria *Escherichia coli* (*E. coli*). The results indicate that the nanocomposites are effective against all of the bacteria studied as shown by the decrease of 5.2 log Colony Forming Unit (CFU) for *B. subtilis* and 6.5 log CFU for *E. coli*. Resulting in the total destruction of the studied bacteria. The perfect match between the resulting inhibition zone and the composite surface area has demonstrated that our composite was contact active with a slight leaching of PPy. Our composite was successful as an active packaging on meat (liver) as bacteria were killed by contact, thereby preventing the spread of possible diseases. While it has not been tested on bacteria found in medicine, TOCN/PVA-PPy film may be able to act as an active sterile packaging for surgical instruments.

Keywords: Polypyrrole, nanofibers cellulose, antibacterial, mechanical, composite

10.4 Introduction

During the last decade, conjugated polymers such as polyaniline (PANI), polythiophene (PTh), polypyrrole (PPy), polyfuran (PFu), poly(p-phenylene vinylene) (PpPV) and poly(acetylene) (PAc) have been the focus of research in science and technology. The main goals of these studies are to use the polymers, high variety of physical and electro-conductive properties as semiconductors and electroactive materials for applications in batteries, molecular electronic devices, sensors, solid phase extractions, light emitting diodes, etc [1,2,3]. Among the conducting polymers, particular interest has been focused on PPy because of its high electrical conductivity, ease of synthesis, good environmental stability and biocompatibility [4]. Furthermore, PPy is also known to kill bacteria [5,6]. Based on these studies, we considered using PPy to achieve a suitable composite for a new type of packaging.

PPy can be synthesized by chemical oxidation or electrochemical polymerization of pyrrole in an aqueous solution [7]. The chemical oxidative polymerization of PPy requires an oxidant such as ferric chloride, potassium dichromate, or ammonium persulfate [8]. However, the applications of PPy remain very limited because of poor mechanical properties [9]. Several studies have been conducted to improve the physical properties through the production of composite materials containing PPy [10].

The incorporation of PPy into natural polymers can enhance the physical and chemical properties of both the ‘host’ and the ‘guest’. Recently, experimental studies have focused on different types of natural polymers such as cellulose, dextrin, and chitosan [4,11-13]. Among them, cellulose has been the subject of numerous studies [14,15]. Conducting composites of PPy/cellulose with high galvanostatic cycling stability have been developed for use in flexible energy devices, such as batteries, higher thermal stability in nanofibrous membrane, enhanced ion absorption capacity and adjustable electrochemical properties [16,17]. Thus, numerous studies using flexible and light-weight composites of cellulose substrates derived from *Cladophora sp. algae* and PPy were obtained by the chemical polymerization of pyrrole. These PPy/cellulose composites are highly porous and can be used as electrode materials in environmentally friendly charge storage devices [18]. However, coating substances with PPy remains a challenge, as it is not easy to control the agglomeration of conjugated polymer, and the polymer chains are prone to deposit as irregular nanoparticles or sediments. Influence of the cellulose substrate [19] and the synthesis conditions [20] directly affect the composite properties and morphology.

Cellulose is extracted from biomass and is the most abundant organic polymer on Earth. This component is inexpensive, relatively easy to process, renewable, biodegradable and biocompatible. During recent decades, interest in nanoscale cellulose has increased; among them, nanofibrillated cellulose (NFC) prepared by high shear mechanical treatment of cellulose fibers [21]. The diameter of NFC [22] ranges from approximately 5 to 50 nanometers. Typically, the size depends mainly on the production process. Different pretreatment processes for producing NFC currently exist [23], such as enzymatic pre-treatment [24], powerful fibrillation using grinding [25], TEMPO oxidation [26] and sonocatalysed TEMPO oxidation [27,28]. Once dried, the NFC suspension produces a film, or “Nano paper,” which presents a good barrier [29] and high mechanical properties [30]. Grafting the NFC has demonstrated promising results with at least a bacteriostatic effect or a bactericidal property [31].

However, in most research, such NFC has been used as a binder for conjugated polymers such as PPy [32], PANI [33] or carbon nanoparticles [34], but none of these

nanocomposites have been used for antibacterial applications. Recently, a small part of one study [35] has suggested antibacterial properties of a NFC/PPy-silver composite against Gram-positive bacteria by inhibition zone testing. However, the study clearly demonstrates that the antibacterial character was from the presence of silver incorporated in the composite rather than the PPy. It is also important to note that the use of silver nitrate, a relatively expensive oxidant, in the polymerized composite may provide an antibacterial solution, but at a high cost. The needs to provide similar properties at a lower cost are obvious. Meanwhile, a nano-conductive composite of PPy/Dextrin obtained via *in situ* polymerization was evaluated for antibacterial activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria with interesting results [3]. Most of these organisms can cause severe infections in humans and have the ability to survive in severe conditions due to their adaptation to multiple environmental habitats. Therefore, it has become a major worldwide challenge to limit the development of diseases [36]. Thus, many projects are now focusing on the development of polymeric [37] or natural [38,39] materials with antimicrobial activity. Although chitosan is known for its antibacterial properties, combination with other active molecules (gold nanoparticles or quaternary phosphonium) improves the antibacterial composite character [40]. Moreover, a low cytotoxicity and a biocompatibility of these biocomposites allow for the consideration of biomedical applications.

The main goal of the current study was to synthesize multilayer composite films that were obtained via *in situ* polymerization of pyrrole on the surface of the film with an inexpensive oxidant, iron chloride (III), with TOCN and polyvinyl alcohol (PVA) added as a reinforcement agent. In addition, this work was also aiming to highlight the antibacterial properties of PPy against Gram-positive and Gram-negative bacteria and demonstrate a potential application for active sterile packaging.

10.5 Materials and methods

10.5.1 Materials

Pyrrole (C₄H₅N), iron (III) chloride (FeCl₃), PVA (Mw 146,000–186,000, 98–99% hydrolyzed), formamide and 1-bromonaphthalene were purchased from Sigma

Aldrich and used as received. A commercial never-dried bleached Kraft wood pulp was used as the cellulose sample for the production of TOCN through TEMPO oxidation and sonication treatments [28]. The average width and length of the nanofibers were approximately 3.5 ± 1.0 and 306 ± 112 nm, respectively, but a small proportion of microfibrillated cellulose was still present. The carboxyl content expressed in mmol/kg was estimated at 1600 and the degree of polymerization was estimated at approximately 200. *Escherichia coli* ATCC 10536 (*E. coli*) and *Bacillus subtilis* DSM 618 (*B. subtilis*) were provided by Zellkulturen GmbH (German Collection of Microorganisms and Cell Cultures) and Humeau (France).

10.5.2 Methods

10.5.2.1 Preparation of composite

TOCN films: A solution of TOCN (50 mL) at 0.5 % was prepared using a gel of TOCN at 2.6 % and water. The mixture was thoroughly mixed until a homogeneous medium was obtained. Next, the solution was poured in an aluminum dish of 90 mm to be oven dried for 1 h at 70 °C and was kept two days at ambient air.

TOCN/PVA films: TOCN suspension was used at a concentration of 0.5 %. A small amount of PVA solution (0.08 g in 2 mL of water) was added to 50 mL of TOCN suspension and stirred for one hour at room temperature at moderate speed to prevent bubble formation in the solution. The solution was poured in an aluminum dish of 90 mm. The film was oven dried for 1 h at 70 °C and set in ambient temperature conditions for two days.

TOCN/PVA-PPy films: The previous TOCN/PVA film was immersed in a solution of FeCl₃ in 0.3 M for 20 min. Next, 2 mL of pyrrole was added and distributed over the entire film. After 30 min of polymerization, the film was completely dark and coated with PPy particles (Figure 10.1). The composite was thoroughly rinsed with distilled water before being dried between two under-pressure hot plates at 80 °C. The proportion of each material in the composite is shown in Table 10.1. The TOCN/PVA ratio in the composite is the same as in the TOCN/PVA films.

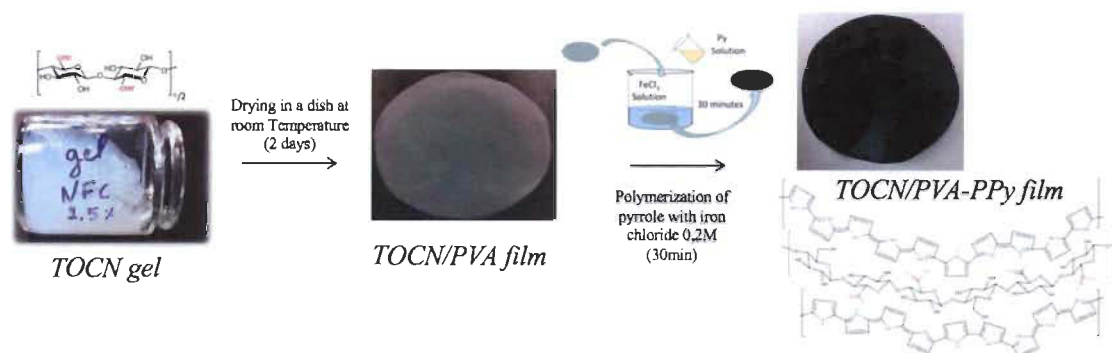


Figure 10.1 Schematic illustration of coating of TOCN/PVA film by polypyrrole

Table 10.1 Gram (g/m^2), thickness (μm) and weight percentage (wt. %) of the different materials for each film

	TOCN	TOCN/PVA	TOCN/PVA-PPy
TOCN (wt. %)	100	93.3 ± 0.2	81.1 ± 0.2
PVA (wt. %)	-	6.7 ± 0.2	5.8 ± 0.2
PPy (wt. %)	-	-	13.1 ± 0.5
Grams (g/m^2)	39.0 ± 1.4	40.8 ± 1.5	44.4 ± 2.3
Thickness (μm)	31.7 ± 1.6	34.2 ± 2.2	41.0 ± 2.3
Specific gravity	1.23 ± 0.09	1.19 ± 0.10	1.08 ± 0.10

10.5.2.2 Characterization

The samples were conditioned at room temperature (25 °C, 50 %RH) during 24 h before all characterizations. Weight percentage of each component was determined by sequential weighting at each step of the fabrication process (Figure 10.1) and reported in Table 10.1. The film thickness was measured with scanning electron microscopy images of the cross section (obtained by a microtome) of samples by using JEOL JSM T300 microscope.

10.5.2.2.1 Scanning electron microscopy (SEM)

The morphology of samples was obtained using scanning electron microscopy (SEM) with a JEOL JSM T300 microscope equipped with EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) analysis. Because pure PPy and TOCN/PVA-PPy are conductors, only the TOCN/PVA sample was gold-coated using an Instrumental Scientific Instrument PS-2 coating unit. Cross-sections were obtained by a microtome. The operation was conducted in secondary electron mode at a beam current of 100 μA with an accelerating voltage of 15 kV.

10.5.2.2.2 Tensile strength

The tensile strength and elongation at break of the TOCN/PVA-PPy and TOCN/PVA were measured on a universal testing machine (Instron 4201) at room temperature (25 °C and 50 % RH), with a gauge length of 10 mm and at a cross-head speed of 10 mm/min. Because our composite films are not thick enough, we did not use an extensometer for measuring the strain during the tensile test. For this reason, the elongation has been measured by the displacement of the head, and detected by motor. The average value of six replicates for each sample was taken. Each sample, on average, was measured to be a size of 30 mm in length, 15 mm in width, and 0,04 mm in thickness.

10.5.2.2.3 Thermogravimetric analysis

Thermal stability of the samples was carried out by a Perkin-Elmer (Pyris Diamond) Thermoanalyzer. Samples of TOCN, TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy were heated in open alumina pans from 50 to 575 °C, under a nitrogen atmosphere, at a heating rate of 4 °C/min. Then, samples were heated from 575 to 950 °C under air at a heating rate of 15 °C/min. Duplicates were performed.

10.5.2.2.4 Contact angle (CA)

Contact angle measurements have been carried out on TOCN, TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy in order to evaluate the surface energy of the components of the composite. A drop (0.8 $\mu\text{L} \pm 0.07$) of each three probe liquids (water, formamide and

l-bromonaphthalene) was placed onto the samples. The contact angle was determined by measuring the angle between the sample surface and the tangent at the drop of the solid–liquid air point using a contact angle system OCA20 (Data Physics). At least 5 drops of each probe liquid were deposited onto each substrate and a total of 300 images were captured for each drop. From the static data with pure liquids of different polarities, the dispersive and polar contributions to the surface energy were obtained using the approach proposed by Owens and Wendt (1969) [41]. The components are obtained by the following formula (Éq. 10.1):

$$(1+\cos(\theta))\gamma_{LV} = 2\sqrt{(\gamma_S^D\gamma_L^D)} + 2\sqrt{(\gamma_S^P\gamma_L^P)} \quad \text{Éq. 10.1}$$

where θ is a contact angle, γ_{LV} is the surface free energy, γ_S^D and γ_L^D are the dispersion components, γ_S^P and γ_L^P are the polar components.

10.5.2.2.5 Antibacterial test

The standard AFNOR NF EN 1104 procedure and AATCC 100-1998 procedure are two antibacterial tests, the first being qualitative and the second, quantitative. Firstly, antibacterial efficiency of TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy was evaluated against *B. subtilis* according to the standard AFNOR NF EN 1104 procedure [42,43]. Thus, we placed circular samples (100 mg) onto pre-inoculated agar (with *B. subtilis*) followed by incubation for 3 days at 30 °C. Determination of the zone of inhibition was calculated in triplicate.

The AATCC Test Method 100-1998 [44] was used to assess the antibacterial activity of TOCN, TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy. This method is designed to quantitatively test the ability of textiles to inhibit the growth of microorganisms or kill them. It was adapted for our composites and tested with *B. Subtilis* and *E. coli* over a 24 hours period of contact under static conditions. All bacterial pre-inoculum cultures were grown overnight at 36 °C in 40 ml Nutrient Broth (NB) (horizontal shaking). The Colony-forming Unit (CFU) of bacteria pre-inoculum was determined by serial dilution at 35×10^7 (CFU). The bacteria pre-inocula was diluted with NB 20 % to obtain an inoculum at 5×10^5 CFU. Next, 200 μ l aliquots of cell suspension (containing

5×10^5 CFU) were used to inoculate each 0.05 g composite sample by the deposition of several micro-droplets on their surface. The samples were previously laid down in 60 mm petri dishes that were placed, without coverings, into 90 mm petri dishes containing approximately 15 ml of sterile water to avoid the drying of the paper specimens during incubation. For all materials, untreated control and treated samples, two samples were inoculated with each bacteria to determine the number of cells at the end of the antibacterial test (CFU T_{24}). Immediately after inoculation, the number of inoculated bacteria was extracted with 25 ml of neutralizing solution to recover inoculated bacteria (CFU T_0 determination), while the petri dishes containing the other two inoculated samples were incubated overnight at 37 °C for all bacteria. The composition of the neutralizing solution was indicated by Saini *et al.* [45]. After 24 h incubation, the test specimens were extracted with the neutralizing solution and the numbers of colony forming units (CFU T_{24}) were determined. To evaluate the antibacterial efficacy of the treated samples, the CFU T_{24} values were used to calculate the bacterial log reduction values by the following formula:

$$\text{log reduction} = \text{log CFU } T_{24} \text{ untreated sample} - \text{log CFU } T_{24} \text{ treated sample.}$$

Due to the intrinsic variability of the antibacterial test results, as reported in the JIS Z 2801: 2000, at least a 2 log reduction was considered necessary to claim an antibacterial activity. Two different antibacterial effects could be distinguished:

- Bacteriostatic: inhibition of bacterial growth, at least a 2 log reduction with respect to an untreated sample at T_{24} (CFU T_{24} untreated sample);
- Bactericidal: inhibition of bacterial growth and concomitant reduction of the number of inoculated bacteria (at least 2 log reduction with respect to the inoculated bacteria, CFU T_0).

10.5.2.2.6 Antibacterial meat tests

The composite was finally tested to demonstrate our sample effectiveness as active sterile packaging. Pork liver was chosen because its degradation is achieved more quickly and is clearly noticeable by change in color. The pieces of meat (5 cm²) were brought into

contact with TOCN and TOCN/PVA-PPy films. The samples were closed in polyethylene plastic and were stored at room temperature for 24 hours.

10.6 Results and discussion

10.6.1 Morphological structure of TOCN composite

Scanning electron microscopy (SEM) images of the films were analyzed. The SEM images suggested that the string of TOCN (Figure 10.2a) length ranged from few μm and width averaged the order of nanometer, which should create a dense network that would be responsible for higher mechanical properties and flexibility of the composite. In Figure 10.2b, we can see that the incorporation of a small amount of PVA has no visible influence on film morphology. TOCN/PVA film also presents a dense arrangement of fibers, where it's possible to see micro and nanofibers. In comparison, the cross-section of TOCN (Figure 10.2d) and TOCN/PVA films (Figure 10.2e) confirms that there is no apparent influence of PVA on TOCN arrangement as both cross-sections are similar. The underside is flat and TOCN are clearly organized in multiple sheet layers. However, on the upper face, the fibers have sedimented in a structure of a few μm in thickness. This situation could be explained by the fibers length distribution, as the TOCN gel (micro-fibrillated and nano-fibrillated) is composed of various lengths ranging from nanometric to micrometric scale. Thus, smaller fibers will sediment at a considerably slower rate and will be found in increased concentration in the upper section of the film.

The polymerization of pyrrole by iron chloride oxidant gives a porous structure with PPy nanoparticles (cauliflower structure) [8]. On Figure 10.2c, it is possible to see that the fibrous substrate of cellulose has completely disappeared by being covered with the conjugated polymer. If we compare to Figure 10.2b, it can be deduced that a TOCN/PVA is completely covered by a layer of PPy nanoparticles. Moreover, the structure of a TOCN/PVA film is relatively close and compact, so any pyrrole solution poured in the system will not be able to diffuse much deeper in the surface layer. For this reason, the PPy chains were mostly made only at the film's surface. The polymerization-induced adsorption process, which is made on the surface of oxidized cellulose by the chains of PPy, does not allow obtaining a uniform layer on the fiber surface. We did not have control

over the agglomeration of the conjugated polymer, and the polymer chains are prone to be deposited as irregular nanoparticles or sediments. The particles are an irregular sphere and in aggregate forms. As shown in Figure 10.2f, a cross-section of the TOCN/PVA-PPy was performed to understand the arrangement of PPy particles on a TOCN/PVA film. The layer of PPy was visible on each side of the composite. The continuous coating of PPy was performed only on surfaces with a thickness ranging from 3 to 8 μm . In the middle layer, we can see the TOCN structure arranged in a sheet. Thus, the polymerization of pyrrole occurred on all surfaces of our composite supported by the reinforcement of cellulose.

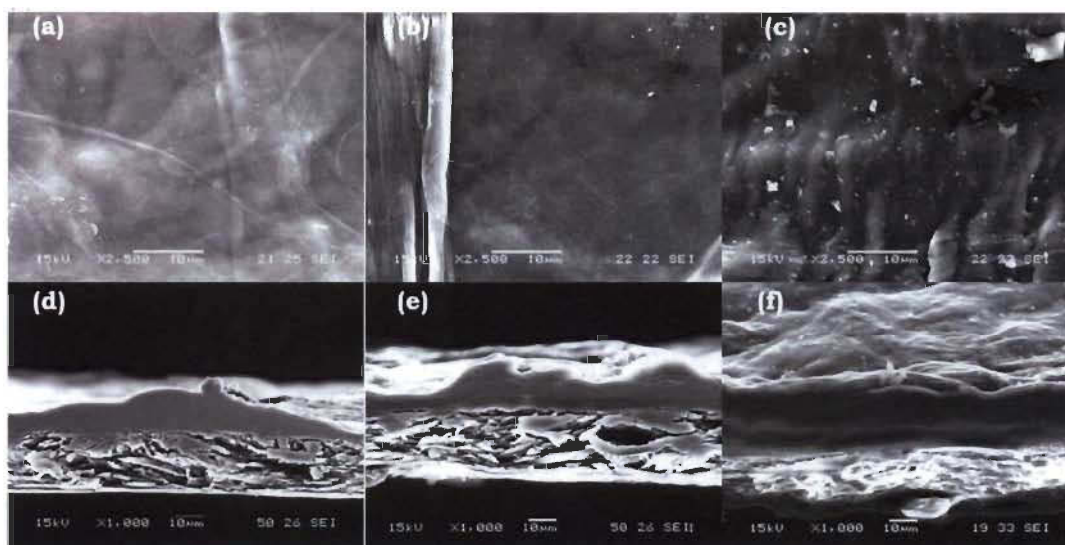


Figure 10.2 SEM micrograph of the TOCN (a: surface; d: cross-section), TOCN/PVA (b: surface; e: cross-section), TOCN/PVA-PPy film (c: surface; f: cross-section)

Quantitative analysis of the elements C, O, N, Cl and Fe was performed by EDX analysis and reported in Table 10.2. Note that Cl and Fe elements are only residues of the pyrrole polymerization with iron chloride oxidant. So both are only in polypyrrole layer of the composite. Several EDX spectra of each surface and the central layer of TOCN/PVA-PPy film were acquired at different specimen areas (points and lines), and all the localizations are indicated on Figure 10.3a and 10.3b. Analysis performed on the cross-section and surface, as confirmed the presence of nitrogen on the surface. This

incidence was used as an indication of the presence of the PPy since TOCN is only composed of carbon, oxygen and hydrogen. Our equipment has the possibility to acquire multiple EDX spectrum on a line and report the mean atomic composition value on a given length of sample (about 75 μm). From Table 10.2, the comparison of the top layer composition from line 1 and the single data point (position 3) are found to be in good agreement, thus also showing a good homogeneity of our composite. When compared to line 2 (central layer), position 4, 5 and 6 in Figure 10.3b, which were acquired on the surface of the composite, exhibited a strong presence of N (approximately 11 At%), which reinforces the idea that the PPy is on the surface. As already shown with line 1 and position 3, the values of position 4, 5 and 6 also confirm the homogeneity of the coating. At position 5, we can see that the aggregate is mainly PPy chains (low percent of oxygen).

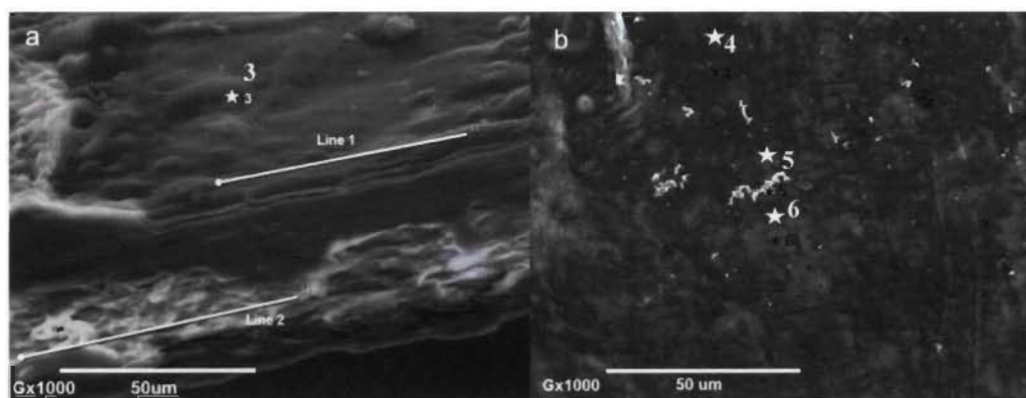


Figure 10.3 SEM micrograph used for EDX analysis of a cross section (a) and surface (b) of TOCN/PVA-PPy

By nature, the structure of the TOCN/PVA film is tightly closed and compact. Even if the film is immersed in liquid, very little surface swelling is occurring, thus limiting the diffusion through the thickness of the composite. Accordingly, any pyrrole solution poured in the system will not be able to diffuse much deeper than in the surface layers and is will be limited to diffusion in bulk of the solution. From the atomic composition of line 2, we have found 2.7% of nitrogen as TOCN should in principle exhibit none. It shown a small diffusion of pyrrole, most likely in the first stage of the polymerization, and as the PPy is formed, the middle layer would not be accessible anymore. For all these

reason, the polymerization of PPy is mostly done only at the film surface, as confirmed by the EDX measurements.

Table 10.2 Atomic percent of element for different positions on the film

	C (At%)	O (At%)	N (At%)	OTHERS (At%)
Atomic percent (total)	74.1	17.5	7.0	1.4
Line 1 (top layer average)	72.8	13.1	10.5	3.6
Line 2 (central layer average)	82.9	14.2	2.7	0.2
Position 3 (top layer)	71.2	15.3	13.2	0.3
Position 4 (surface)	75.2	13.8	10.3	0.7
Position 5 (surface)	79.1	1.0	11.1	8.8
Position 6 (surface)	74.4	13.6	10.8	1.2

10.6.2 Influence of PPy on surface energy

The values of the contact angle measured with the different liquids (water, formamide, 1-bromonaphtalene) and those of the calculated energy surface components are shown in Table 10.3.

The apparent contact angles for all liquids with TOCN/PVA-PPy are larger than those with TOCN and TOCN/PVA. Pure TOCN film is vulnerable to water (25°) as shown by Jung *et al.* [46]. Our TOCN showed the typical high water affinity associated with a fast decrease in the contact angle (54°), thus the hydrophilic character is not as strong as for pure TOCN. This result can be explained by the structure of the film, which is very dense, thus causing the tight knit fiber to slow the wettability of the film. The addition of PPy gave the expected decrease in hydrophilic character (83°), which is explained by the

presence of the aliphatic chain of the particles of PPy. The uncontrolled coating shows a decrease of hydrophilic character compared to the cellulose/PPy composite that is obtained by controlling the polymerization of pyrrole [21]. The thickness of the PPy layer is important in order to obtain high hydrophobic character. With different solvents, we noticed that the PPy layer played the role of protection. However, the wetting of the composite is still possible, even if the presence of PPy chains helps to slow this process.

Table 10.3 Contact angle ($^{\circ}$) and surface energy values (mJ/m^2) of TOCN, TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy

	Contact angle ($^{\circ}$)			Surface energy (mJ/m^2)		
	Water	Formamide	Bromo-naphthalene	Total	Dispersive component	Polar component
TOCN	54.5 ± 3.8	49.7 ± 1.9	35.5 ± 1.3	53.4	36.6	16.8
TOCN/PVA	62.0 ± 2.3	46.1 ± 3.6	32.6 ± 2.0	49.8	37.7	12.1
TOCN/PVA-PPy	83.0 ± 2.2	55.0 ± 2.1	39.1 ± 3.0	38.4	35.0	3.4

The surface energy of the samples was determined according to Owens/Wendt theory by contact angle measurement is shown in Table 10.3. The surface energy decreases with decreasing hydrophilic character. As expected, the decrease in the surface energy after polymerization was essentially due to the reduction in its polar component because of the replacement of the surface hydroxyl groups by the non-polar aliphatic chains (PPy chains).

10.6.3 Mechanical and thermal properties

The mechanical properties of TOCN, TOCN/PVA and the TOCN/PVA-PPy are shown in Table 10.4. These results are given after a clear breaking of the composite. It is important to note that the tensile results of pure PPy are not present in the table due to the poor mechanical properties of the PPy film. This is already a clear advantage of TOCN-

PPy composite. Indeed, TOCN allows fabrication of highly performant self-standing film of PPy as already studied for conductive applications [32].

Table 10.4 Mechanical properties of TOCN, TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy

	Mechanical properties		
	Stress (MPa)	Young's Modulus (GPa)	Elongation at break (%)
TOCN	53.4 ± 3.8	3.4 ± 0.6	2.6 ± 0.6
TOCN/PVA	99.4 ± 18.0	3.7 ± 0.5	5.6 ± 1.5
TOCN/PVA-PPy	48.2 ± 6.0	3.5 ± 0.6	2.6 ± 0.4

The strength of the TOCN/PVA can be attributed to the strongest interactions, inter- and intra-molecular hydrogen bondings, occurring in the entangled structure of the cellulose nanofibers. The results indicate that the tensile strength and the elongation at break (%) slightly decreased with the presence of PPy in the composite films. The coating of PPy increased the brittleness and decreased the elongation at break. Therefore, the decrease of both tensile strength and elongation at break can be associated with the presence of surface PPy nanoparticles interfering with the TOCN chains and reducing their interactions. In this context, Young's modulus values of the composite films confirmed a higher stiffness of the composite, which was conferred by the presence of the PPy. Results presented in Table 10.4 when compared to the specific gravity of the same composites (Table 10.1), show that even if the TOCN/PVA-PPy composite is about 12% lower in density, it almost exhibits the same mechanical properties as TOCN alone. The addition of PVA to TOCN, slightly lower the specific gravity but it is not meaningful in respect to the standard deviation. Thus, the increase shown in Table 10.4 is from increased crosslinking between TOCN fibers. This synthesis process (PPy coating of TOCN/PVA film) demonstrate better results than those obtained by Jradi *et al.* [32] with an *in situ* polymerization of pyrrole on cellulose fibers, in a solution. Moreover, our composite has good flexible properties because it can be bent by up to 180 degrees or even wound up.

In conclusion, the improved mechanical properties of TOCN/PVA-PPy compared to PPy that were observed could be explained by the contribution of the excellent mechanical properties of the TOCN. However, the decreased mechanical behavior could be attributed to the weakened inter- and intramolecular hydrogen bondings of cellulose nanofibers caused by the incorporation of PPy nanoparticles.

The thermogravimetric curves of TOCN, TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy films are presented in Figure 10.4. All materials contained a few layers of moisture which were eliminated at 110 °C. As shown in the thermogram curve, pure TOCN appeared to decompose between 200 °C and 340 °C where the corresponding weight loss was attributed to the destruction of the crystalline region of the TOCN and decomposition of amorphous TOCN into a monomer of D-glucopyranose. In comparison with TG curves of TOCN and TOCN/PVA, thermal degradation of films presented an identical behavior with the presence of PVA, as shown in Figure 10.4. The proportion of PVA in the film was too small to have a real influence on the thermal degradation at low temperatures. Nevertheless, it is possible to see that the TOCN/PVA film presents a slightly higher stability for two at beyond 600 °C.

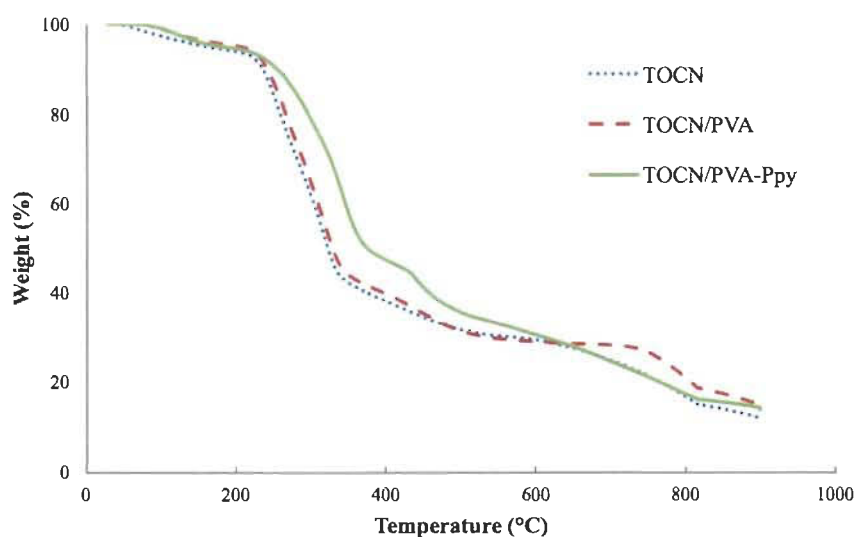


Figure 10.4 Thermogravimetric analysis of TOCN/PVA-PPy (solid line), TOCN/PVA (dash dot line) and TOCN (dot line)

It is possible to observe a slight improvement to the thermal stability of the TOCN/PVA-PPy over TOCN/PVA and TOCN that could be attributed to the thin layer of PPy which offers thermal processing advantages. This improvement could potentially be increased further if a thicker PPy layer was deposited. The interactions between TOCN/PVA and PPy could explain the shift observed in the thermal degradation temperature of TOCN from 200 °C (TOCN/PVA film) to 240 °C (TOCN/PVA-PPy). The first weight loss corresponds to the thermal decomposition of cellulose nanofibers at low temperatures and at 440 °C while the second one is attributed to the degradation process of the PPy matrix. After, there is a gradual decrease in weight in the measured temperature range (up to 900 °C). The decomposition of TOCN/PVA-PPy followed a similar trend as the TOCN film. Thus, the thermal stability of the composite seems to be increased until 600 °C by the presence of PPy.

10.6.4 Antibacterial activity of TOCN/PPy composite

Recently, excellent antibacterial activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria was achieved by polymerization of pyrrole on dextrin [4]. The antibacterial actions of dextrin PPy-coated fabrics were attributed to the interaction between the positive charges on the PPy chain and the bacteria cell wall. In this study, the antibacterial activity was evaluated against Gram-positive *B. subtilis* and Gram-negative *E. coli*. TOCN/PVA film was used as a control to confirm that the antibacterial property was indeed provided by the PPy coating. First, a qualitative test according to the AFNOR NF EN 1104 standard procedure was performed against *B. subtilis*. As seen in Figure 10.5a, a homogeneous bacteria growth on the nutritive agar was found despite being in contact with the TOCN/PVA film. However, in contact with the TOCN/PVA-PPy, a clear inhibition effect of the bacteria growth on agar can be observed (Figure 10.5b). These results also suggest that minimal release or diffusion of PPy particles was achieved in spite of a long contact period (3 days) because the contact delimitation of the composite film with the agar is clearly visible. A leaching analysis was performed and showed that the composite releases only $0.2 \times 10^{-3} (\pm 5.2 \times 10^{-6})$ mol/L of PPy after being submerged in water for 48 hours. Thus, the PPy demonstrates antibacterial activity in contact with the

bacteria while being immobilized in the composite. This first test confirms that our TOCN/PVA-PPy exhibits antibacterial activity due to the presence of PPy on the surface.

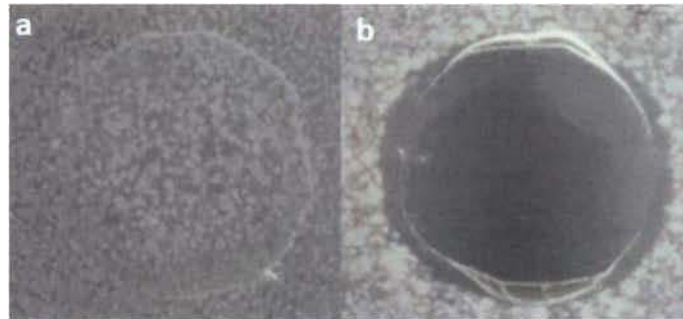


Figure 10.5 Antibacterial activity of TOCN/PVA (a) and TOCN/PVA-PPy (b) against *B. subtilis* using disk diffusion method

A second test, according to AATCC Method 100-1998, was used to quantitatively assess the antibacterial potential of the TOCN/PVA-PPy. The results are shown in Figure 10.6 presented in the total log Colony-forming Unit.

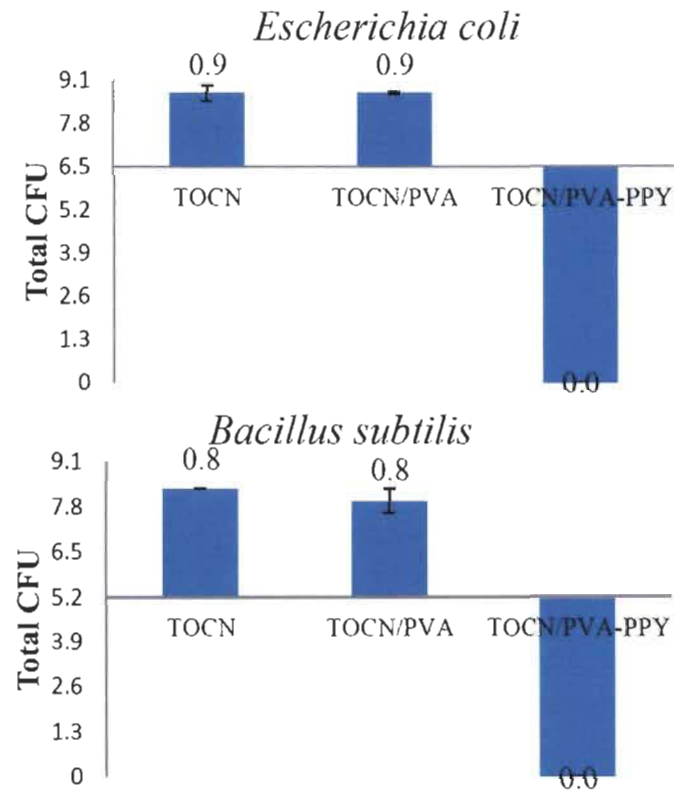


Figure 10.6 Antibacterial activities assessment of TOCN, TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy film with *B. subtilis* and *E. coli* using the ATCC method

This test was performed with *E. coli* and *B. subtilis*. In the presence of the TOCN and TOCN/PVA controls, the two bacterial strains had continued to grow for 24 h. For the film made of TOCN only, we see an increase of 2.2 log CFU in the presence of *E. coli* (baseline at 6.5) and 3.1 log CFU for *B. subtilis* (baseline at 5.2), thus showing strong conditions for bacterial growth. At the same time, the two bacterial strains have grown by 2.2 log CFU (*E. Coli*) and 2.8 log CFU (*B. subtilis*) on TOCN/PVA film. These results reveal that the TOCN and TOCN/PVA film did not have an inhibitory effect against these microorganisms. Further, when the bacteria were placed in contact with the TOCN/PVA-PPy, total growth inhibition could be observed (Figure 10.6). The number of bacterial colonies even exhibits a decrease, therefore suggesting a bactericidal effect (-5.2 log CFU for *B. subtilis* and -6.5 log CFU for *E. coli* over respective baseline). All bacteria have been destroyed in contact with the PPy chains. The electrostatic interaction established between our composite and bacteria provokes the bacterial cell death. These results confirm that a good antibacterial activity against Gram-negative bacteria and Gram-positive bacteria is found with PPy in the composite, as also demonstrated by Zare *et al.* [3] and more recently by Silva Jr *et al.* [5] It can be deduced that TOCN/PVA-PPy with a polycationic backbone can disrupt the microbial cell membranes by stopping cellular respiration [3]. Moreover, the character of electron donor–electron acceptor of PPy chains played an important part in bacterial adhesion to a solid surface, which is a crucial step in the biofilm process [47,48]. Similar antibacterial effects were reported in literature concerning the PPy-g-CS copolymer [11]. So, the values obtained for the antibacterial activity of this PPy nanocomposite represented an interesting finding regarding all bacteria tested in the context of an active packaging.

10.6.5 Antibacterial meat test

To demonstrate the effectiveness of our samples as sterile packaging, we performed a test with liver. The liver was chosen as an excellent subject because it quickly demonstrates a color change due to bacteria development when the cold chain is broken, thus making it an effective indicator as to the quality of our sterile packaging. These tests were carried out on liver for 24 hours at room temperature. The results are shown in Figure 10.7.

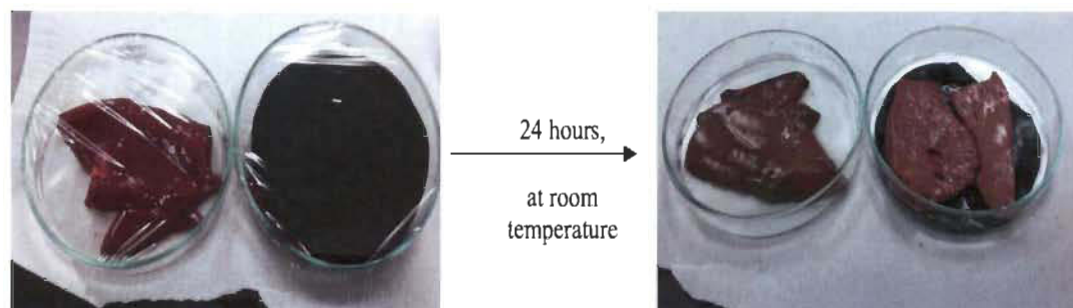


Figure 10.7 Active packaging evaluation on TOCN and TOCN/PVA-PPy with liver during 24 h

For 24 hours, the cold chain had been cut off and it is possible to see that in the presence of cellulose film, the liver presents green traces indicative of bacteria development. However, the piece of liver in contact with the film TOCN/PVA-PPy appears fresh and without bacteria. Indeed, there was no trace of the greenish color typical of bacteria development, making the TOCN/PVA-PPy film a most promising candidate as an active sterile packaging for food or surgical applications.

10.7 Conclusions

A flexible TOCN/PVA-PPy film was prepared by chemical polymerization of pyrrole in surface contact of TOCN. The SEM and EDX characterizations have shown that PPy particles totally coated the surface of the TOCN/PVA film. The results concerning the strong properties of the composite revealed a significant effect of TOCN/PVA substrate in the improvement of the mechanical properties of PPy. The addition of PPy allowed an increase in hydrophobic character of the composite.

Additionally, the observed antibacterial properties suggest that TOCN/PVA-PPy has strong antibacterial activity and can be used further for application as an effective polymeric antibacterial agent. PPy was successful in killing various bacteria that contacted the coated surface. As suggested by our results, the higher hydrophobicity of the PPy composite could also enhance the hypothesis that bacteria grip and growth on the surface would be more difficult. These discoveries concerning micro-organisms inhibition exhibit promise for active sterile packaging, such as that employed for surgical instruments.

10.8 Acknowledgements

Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT), Centre de recherche sur les matériaux renouvelables (CRMR), Laboratoire Génie des procédés papetiers (LGP2) and the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC). LGP2 is part of the LabEx Tec 21 (Investissements d’Avenir - grant agreement n°ANR-11-LABX-0030) and of the Énergies du Futur and PolyNat Carnot Institutes (Investissements d’Avenir - grant agreements n°ANR-11-CARN-007-01 and ANR-11-CARN-030-01). This research was made possible thanks to the facilities of the TekLiCell platform funded by the Région of Rhône-Alpes (ERDF: European regional development fund).

10.9 Notes and references

1. Li, X.; Wang, Y.; Yang, X.; Chen, J.; Fu, H.; Cheng, T. Conducting Polymers in Environmental Analysis. *Trends Anal. Chem.* 2012, 39, 163–179.
2. Reungurai, A.; Promjun, A.; Ouajai, W.P.; Ouajai, S. Synthesis of Highly Conductive Polypyrrole Nanoparticles via Microemulsion Polymerization. *J. Met. Mater. Miner.* 2008, 18, 27–31.
3. Zare, E.N.; Lakouraj, M.M.; Mohseni, M. Biodegradable Polypyrrole/Dextrin Conductive Nanocomposite: Synthesis, Characterization, Antioxidant and Antibacterial Activity. *Synth. Met.* 2014, 187, 9–16.
4. Molina, J.; Fernández, J.; Del Río A.I.; Lapuente, R.; Bonastre, J.; Cases, F. Stability of Conducting Polyester/Polypyrrole Fabrics in Different pH Solutions, Chemical and Electrochemical Characterization. *Polym. Degrad. Stab.* 2010, 95, 2574–2583.
5. Silva Jr., F.A.G; Quieroz, J.C.; Macedo, E.R.; Fernandes, A.W.C.; Freire, N.B.; Da Costa, M.M.; De Oliveira, H.P. Antibacterial behavior of polypyrrole: The influence of morphology and additives incorporation. *Mater. Sci. Eng.: C.* 2016, 62, 317-322.
6. Wang, X.; Gu, X.; Yuan, C.; Chen, S.; Zhang, P.; Zhang, T.; Yao, J.; Chen, F.; Chen, G. Evaluation of Biocompatibility of Polypyrrole In Vitro and In Vivo. *J. Biomed. Mater. Res-A.* 2004, 68, 411-422.

7. Chougulea, M.A.; Pawar, S.G.; Godse, P.R.; Mulik, R.N.; Sen, S.; Patil, V.B. Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films. *Soft. Nanosci. Lett.* 2011, 1, 6–10.
8. Shinde, S.; Gund, G. Morphological Modulation of Polypyrrole Thin Films Through Oxidizing Agents and Their Concurrent Effect on Supercapacitor Performance. *Electrochim. Acta.* 2014, 119, 1-10.
9. Sangawar, V.S.; Moharil, N.A. Study of Electrical, Thermal and Optical Behavior of Polypyrrole Filled PVC: PMMA Thin Film Thermoelectrets. *Chem. Sci. Trans.* 2012, 2, 447–455.
10. Dall'Acqua, L.; Tonin, C.; Peila, R.; Ferrero, F; Catellani, M. Performances and Properties of Intrinsic Conductive Cellulose–Polypyrrole Textiles. *Synth. Met.* 2004, 146, 213-221.
11. Cabuk, M.; Alan, Y.; Yavuz, M.; Unal, H.I. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Biodegradable Conducting Polypyrrole-Graft-Chitosan Copolymer. *Appl. Surf. Sci.* 2014, 318, 168-175.
12. Cucchi, I.; Boschi, A.; Arosio, C.; Bertini, F.; Freddi, G.; Catellani, M. Bio-Based Conductive Composites: Preparation and Properties of Polypyrrole (PPy)-Coated Silk Fabrics. *Synth. Met.* 2009, 159, 246-253.
13. De Adhikari, A.; Oraon, R.; Tiwari, S.K.; Lee, J.H.; Nayak, J.C. Effect of waste cellulose fibres on the charge storage capacity of polypyrrole and graphene/polypyrrole electrodes for supercapacitor application. *RSC Adv.*, 2015, 5, 27347-27355.
14. Ding, C.; Qian, X.; Yu, G.; A Dopant Effect and Characterization of Polypyrrole–Cellulose Composites Prepared by In Situ Polymerization Process. *Cellulose.* 2010, 17, 1067-1077.
15. Sasso, C.; Zeno, E.; Petit-Conil, M.; Chaussy, D.; Belgacem, M.N.; Tapin-Lingua, S.; Beneventi, D. Highly Conducting Polypyrrole/Cellulose Nanocomposite Films with Enhanced Mechanical Properties. *Macromol. Mater. Eng.* 2010, 295, 934–941.

16. Carlsson, D. O.; Mihranyan, A.; Strømme, M.; Nyholm, L. Tailoring Porosities and Electrochemical Properties of Composites Composed of Microfibrillated Cellulose and Polypyrrole. *RSC Adv.* 2014, 4, 8489-8497.
17. Olsson, H.; Nyström, G.; Strømme, M.; Sjödin, M.; Nyholm, L. Cycling Stability and Self-Protective Properties of a Paper-Based Polypyrrole Energy Storage Device. *Electrochem Commun* 2011, 13, 869-871.
18. Mihranyan, A.; Nyholm, L.; Garcia-Bennett, A.E.; Strømme, M. A Novel High Specific Surface Area Conducting Paper Material Composed of Polypyrrole and “Cladophora” Cellulose. *J. Phys. Chem. B.* 2008, 112, 12249–12255.
19. Olsson, H.; Carlsson, D.O.; Nyström, G.; Sjödin, M.; Nyholm, L.; Strømme, M. Influence of the Cellulose Substrate on the Electrochemical Properties of Paper-based Polypyrrole Electrode Materials. *J. Mater. Sci.* 2012, 47, 5317–5325.
20. Carlsson, D.O.; Sjödin, M.; Nyholm, L.; Strømme, M. A Comparative Study of the Effects of Rinsing and Aging of Polypyrrole/Nanocellulose Composites on Their Electrochemical Properties. *J. Phys. Chem. B.* 2013, 117, 3900-10.
21. Turbak, A.F.; Snyder, F.W.; Sandberg, K.R. Microfibrillated Cellulose, a New Cellulose Product: Properties, Uses and Commercial Potential. *J. Appl. Polym. Sci.* 1983, 28, 815–827.
22. Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A. Cellulosic Bionanocomposites: a Review of Preparation, Properties and Applications. *Polym.* 2010, 2, 728–765.
23. Lavoine, N.; Desloges, I.; Dufresne, A.; Bras, J. Microfibrillated Cellulose – Its Barrier Properties and Applications in Cellulosic Materials: A Review. *Carbohydr. Polym.* 2012, 90, 735-764.
24. Pääkkö, M.; Ankerfors, M.; Kosonen, H.; Nykänen, A.; Ahola, S.; Österberg, M. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. *Biomacromol.* 2007, 8, 1934–1941.
25. Iwamoto, S.; Nakagaito, A.N.; Yano, H. Nano-fibrillation of Pulp Fibers for the Processing of Transparent Nanocomposites. *Appl. Phys. A.* 2007, 89, 461–466.

26. Saito, T.; Isogai, A. TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions. *Biomacromol.* 2004, 5, 1983–1989.
27. Paquin, M.; Loranger, E.; Hannaux, V.; Chabot, B.; Daneault, C. The Use of Weessler Method for Scale-Up a Kraft Pulp Oxidation by TEMPO-Mediated System from a Batch Mode to a Continuous Flow-Through Sonoreactor. *Ultrason Sonochem.* 2013, 20, 103-8.
28. Rattaz, A.; Mishra, S.; Chabot, B.; Daneault, C. Cellulose Nanofibres by Sonocatalysed-TEMPO-Oxidation. *Cellulose.* 2011, 18, 585–593.
29. Aulin, C.; Gällstedt, M.; Lindström, T. Oxygen and Oil Barrier Properties of Microfibrillated Cellulose Films and Coatings. *Cellulose.* 2010, 17, 559–574.
30. Syverud, K.; Stenius, P. Strength and Barrier Properties of MFC Films. *Cellulose.* 2009, 16, 75–85.
31. Missoum, K.; Sadocco, P.; Causio, J.; Belgacem, M.N.; Bras, J. Antibacterial Activity and Biodegradability Assessment of Chemically Grafted Nanofibrillated Cellulose. *Mater. Sci. Eng.* 2014, 45, 477–483.
32. Jradi, K.; Bideau, B.; Chabot, B.; Daneault, C. Characterization of Conductive Composite Films Based on TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers and Polypyrrole. *J. Mater. Sci.* 2012, 47, 3752-3762.
33. Luong, N.D; Korhonen, J.T.; Soininen, A.; Ruokolainen, J.; Johansson, L.S.; Seppälä, J. Processable Polyaniline Suspensions Through In Situ Polymerization onto Nanocellulose. *Eur. Polym. J.* 2013, 49, 335-344.
34. Jabbour, L.; Chaussy, D.; Eyraud, B.; Beneventi, D. Highly Conductive Graphite/Carbon Fiber/Cellulose Composite Papers. *Comp. Sci. Technol.* 2012, 72, 616-623.
35. Bober, P.; Liu, J.; Mikkonen, K. S.; Ihalainen, P.; Pesonen, M.; Plumed-Ferrer, C.; von Wright, A.; Lindfors, T.; Xu, C.; Latonen, R. M. Biocomposites of nanofibrillated cellulose, polypyrrole, and silver nanoparticles with electroconductive and antimicrobial properties. *Biomacromolecules.* 2014, 15, 3655-3663.

36. Nathan, C. Antibiotics at the Crossroads. *Nature*. 2004, 431, 899-902.
37. Wang, C-C.; Yang, F-L.; Liu, L-F.; Fu, Z-M.; Xue, Y. Hydrophilic and antibacterial properties of polyvinyl alcohol/4-vinylpyridine graft polymer modified polypropylene non-woven fabric membranes. *J. Membrane Sci.* 2009, 345 (1-2), 223-232.
38. Zhu, D.; Cheng, H.; Li, J.; Zhang, W.; Shen, Y.; Chen, S.; Ge, J.; Chen, S. Enhanced water-solubility and antibacterial activity of novel chitosan derivatives modified with quaternary phosphonium salt. *Mater. Sci. Eng.: C*. 2016, 61 (1), 79-84.
39. Regiel-Futyr, A.; Kus-Liśkiewicz, M.; Sebastian, V.; Irusta, S.; Arruebo, M.; Stochel, G.; Kyzioł, A. Development of Noncytotoxic Chitosan–Gold Nanocomposites as Efficient Antibacterial Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7 (2), 1087–1099.
40. Simonovic, B.; Tomsic, B. Structures of novel antimicrobial agents for textiles. *Text. Res. J.* 2010, 80, 1721-1737.
41. Owens, D.; Wendt, R. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 1969, 13, 1741-1747.
42. AFNOR, in : AFNOR (Ed.), Papier et carton destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, Détermination du transfert des constituants antimicrobiens, 2005, Vol. NF EN 1104, pp. 10.
43. Lavoine, N.; Desloges, I.; Manship, B.; Bras, J. Antibacterial Paperboard Packaging Using Microfibrillated Cellulose. *J Food Sci Technol.* 2015, 52, 5590-600.
44. Elegir, G.; Kindl, A.; Sadocco, P.; Orlandi, M. Development of Antimicrobial Cellulose Packaging Through Laccase-Mediated Grafting of Phenolic Compounds. *Enzyme Microb. Tech.* 2008, 43, 84–92.
45. Saini, S.; Belgacem, N.; Mendes, J.; Elegir, G.; Bras, J. Contact Antimicrobial Surface Obtained by Chemical Grafting of Microfibrillated Cellulose in Aqueous Solution Limiting Antibiotic Release. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2015, 7, 18076-85.
46. Jung, Y. H.; Chang, T-H.; Zhang, H.; Yao, C.; Zheng, Q.; Yang, V.W.; Mi, H.; Kim, M.; Cho, S.J.; Park, D-W.; Jiang, H.; Lee, J.; Qiu, Y.; Zhou, W.; Cai, Z.; Gong, S.;

- Ma, Z. High-Performance Green Flexible Electronics Based on Biodegradable Cellulose Nanofibril Paper. *Nat Commun.* 2015, 6, 7170.
47. Henriques, M.; Azeredo, J.; Oliveira, R. Adhesion of *Candida Albicans* and *Candida Dublinsiensis* to Acrylic and Hydroxyapatite. *Colloids Surf. B: Biointerfaces.* 2004, 33, 235-242.
48. Van Oss, C.J. Acid-Base Interfacial Interactions in Aqueous Media. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 1993, 78, 1-6.

Chapitre 11 - ARTICLE SCIENTIFIQUE V, Axe emballage

11.1 Avant-propos

L'article scientifique V a pour titre anglophone : « Polypyrrole/nanocellulose composite for food preservation : barrier and antioxidant characterization ». Il s'agit du deuxième article de l'axe emballage et confirme le potentiel du composite polypyrrole-TOCN, en tant qu'emballage alimentaire. Il a été soumis à la revue scientifique « Food packaging and shelf life » des éditions Elsevier et sera publié en juin 2017 (*Food Packaging and Shelf Life*, Volume 12, (Juin 2017), p. 1-8).

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont dans l'ordre :

Benoit Bideau, M.Sc.A

Étudiant au doctorat en science et génies des matériaux lignocellulosiques

Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie, biochimie et physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Benoit.bideau@uqtr.ca

Julien Bras, Ph.D.

Professeur associé

École internationale du papier, de la communication imprimée et des biomatériaux, Grenoble Inp Pagora, 461 rue de la papeterie, 38402 Saint Martin d'Hères, Isère, France

Courriel : Julien.bras@pagora.grenoble-inp.fr

Nawel Adoui, Stagiaire IUT

Étudiante à l'IUT

École internationale du papier, de la communication imprimée et des biomatériaux, Grenoble Inp Pagora, 461 rue de la papeterie, 38402 Saint Martin d'Hères, Isère, France

Courriel : Nawel_adoui@hotmail.fr

Claude Daneault, Ph.D.

Co- Directeur de thèse

Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Claude.Daneault@uqtr.ca

Eric Loranger, Ph.D.

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance

Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Eric.loranger1@uqtr.ca

Contribution des auteurs : M. Bideau est le principal auteur de cet article et a effectué une partie des expériences scientifiques ainsi que l'élaboration des résultats. Mlle Adoui, en tant que stagiaire, a participé à la réalisation des tests barrières, sous la direction de M. Bideau et de M. Bras. M. Bras a participé au projet en accueillant dans ses laboratoires à Grenoble Inp Pagora (France), Mlle Adoui. M. Loranger est le directeur de cette recherche et M. Daneault en est le codirecteur.

11.2 Résumé

Lorsque les aliments ne peuvent être consommés immédiatement après la production, l'emballage se doit de créer une atmosphère protectrice autour de celui-ci. Il doit améliorer la durée de conservation des aliments périssables ainsi que de protéger contre la saleté, la poussière, l'oxygène, la lumière, les micro-organismes pathogènes et l'humidité, en agissant comme une bonne barrière à l'humidité, aux gaz (CO₂, O₂) ou même posséder des propriétés antimicrobiennes. De plus, l'utilisation d'emballages moins polluants est encouragée. L'exploration de nouveaux matériaux d'emballage biosourcés, comme les nanofibrilles de cellulose oxydée par réaction au TEMPO (TOCN) ont augmenté en raison de leurs caractères biodégradables et renouvelables. Ce travail met l'accent sur l'activité antioxydant et les propriétés barrière à la diffusion d'oxygène, de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau, d'un nanocomposite à base de polypyrrole (PPy) et de TOCN, ainsi que son caractère biodégradable à des fins d'emballage. La préparation,

la caractérisation et l'application dans l'emballage alimentaire des nanocomposites sont ainsi discutées.

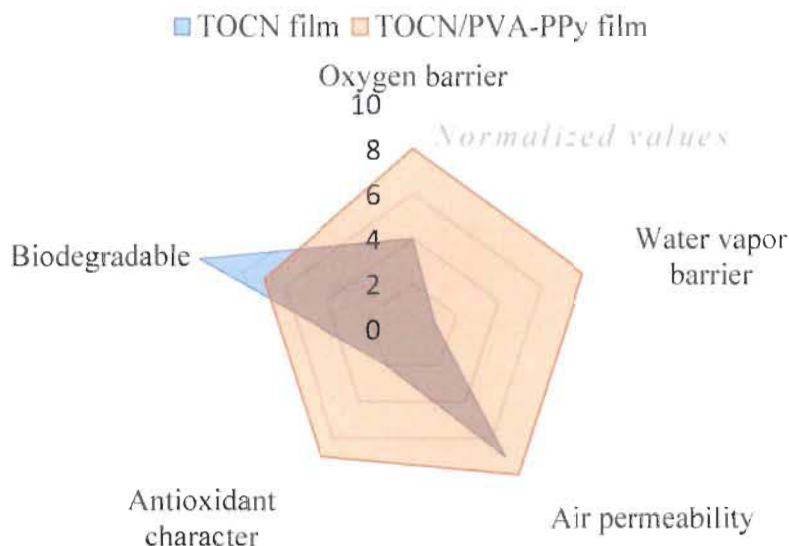
Mots-clés : Polypyrrole, nanofibres de cellulose, propriétés barrière aux gaz, antioxidant, composite

11.3 Abstract

When food cannot be consumed immediately after production, food packaging must create a protective atmosphere around the food product. The packaging must improve the shelf life of perishable foods and protect the food from dirt, dust, oxygen, light, pathogenic microorganisms, and moisture by acting as an effective barrier to moisture, gases (CO₂ and O₂) or even by possessing antimicrobial properties. However, extending the shelf life and enhancing food quality while reducing packaging waste is encouraged. The exploration of new bio-based packaging materials, such as TEMPO-oxidize nanofibrillated cellulose (TOCN), has increased due to its biodegradable and renewable character. This work emphasizes the antioxidant activity and high barrier properties against the diffusion of oxygen, carbon dioxide and water vapor from a nanocomposite based on polypyrrole (PPy) and TOCN, as well as its biodegradability for food packaging applications. The preparation, characterization and application of the nanocomposite in food packaging are discussed.

Keywords: Polypyrrole; nanofibrillated cellulose; gas barrier; antioxidant; composite

Graphical abstract



11.4 Introduction

Nanotechnology matches the utilization of nanostructures, which confers matchless properties and functions for new applications. A new generation of food packaging, based on nanomaterials, has attracted much attention in recent years and represent a better alternative, in response to conventional food packaging (Huang & Zhou, 2012; Cushen, Kerry, Morris, Cruz-Romero & Cummins, 2012; Sorrentino, Gorrasi & Vittoria, 2007). In fact, the advent of nanotechnology offered new prospects for the conception of innovative food packaging required by industrial requirements standards. These new materials can be the key for maintaining food quality, freshness and product security to slow and to prevent microbial development and the associated physiological and chemical changes in food produced by microbial and enzymatic activity (Bradley, Castle & Chaudhry, 2011; Lavoine, Desloges, Manship & Bras, 2015).

Microbial and enzymatic activities are not the only responsible party for most of the degradation reactions of foodstuffs. Oxygen, either directly or indirectly, plays an important role in the losses of organoleptic and nutritional properties as well as food spoilage by aerobic microorganisms. For example, maintaining a low oxygen environment

is essential to extend the life of meat (Brandon, Beggan, Allen & Butler, 2009). It is therefore necessary to use materials with good oxygen barrier properties (Duncan, 2011). However, residual oxygen levels that are sufficiently high promote food spoilage. To address this problem, oxygen scavengers or antioxidants may be incorporated (Busolo & Lagaron, 2015). The presence of antioxidants may reduce the oxidation kinetics, even in the presence of oxygen. For this reason, the food industry has shown increasing interest in the development of active packaging with antioxidant properties which can be incorporated into mono or multilayer structures, or coated on the packaging layer (Arrua, Strumia & Nazareno, 2010; Brody, 2001).

However, the increased use of plastic packaging will become a scourge for nature (Kirwan & Strawbridge, 2003). In this regard, industry is seeking solutions with bio-based products for the new generation of food packaging. Among these new solutions, cellulose has been widely explored since it can confer biodegradability, a recyclable character for packaging (Sorrentino et al.; Lavoine, Desloges & Bras, 2014). Cellulose nanofibers have even demonstrated barrier properties to oxygen in addition to its excellent mechanical properties due to the fibers that are mostly entangled and are form a tight network (Nair, Zhu, Deng & Ragauskas, 2014; Lavoine, Desloges, Dufresne & Bras, 2012). Nevertheless, cellulose has a major inconvenience for packaging, its affinity for water. Indeed, cellulose films have very poor barrier properties to water vapor because of its hydrophilicity. To resolve this problem, we have coupled TOCN (nanofibers obtained by TEMPO oxidation) with a semi-conductive polymer, polypyrrole and polyvinyl alcohol (PVA). The polypyrrole (PPy) coating was an interesting alternative due to its hydrophobic character. Moreover, PPy confers attractive properties for its active packaging as antibacterial and antioxidant properties. In addition, the PVA chains allow better tensile strength. The goal was to prepare a packaging that simultaneously combines the biodegradability and the barrier properties to gas of cellulose with the physico-chemical properties of PPy. This composite appears to be an excellent candidate for active food packaging in response to the demands of the food industry.

11.5 Materials and methods

11.5.1 Materials

All chemicals (Pyrrole (C_4H_5N), iron (III) chloride ($FeCl_3$), PVA (Mw 146,000–186,000, 98–99% hydrolyzed) were purchased from Sigma Aldrich. The TOCN gel was produced through the TEMPO oxidation and sonication treatments of bleached Kraft wood pulp at a concentration of 2.5 wt %. 4-acetamido-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy) is a stable nitroxyl radical, which is used to catalyze the oxidation reaction. It was observed that the use of ultrasound with this TEMPO oxidation reduces the quantity of the reagent, increases the carboxylate rate (~ 30 %) and increases the TOCN ratio (Mishra, Manent, Chabot & Daneault, 2012). The TOCN gel that was used is composed of micro and nanofibers. The ratio was estimated to 30 % of long and 70 % of short fibers with an average width and length of about 3.5 ± 1.0 and 306 ± 112 nm respectively (Rattaz, Mishra, Chabot & Daneault, 2011). The carboxyl rate and degree of polymerization were evaluated to be 1600 mmol/kg and 200, respectively.

11.5.2 Methods

11.5.2.1 Coating process

To begin, a small quantity of PVA solution (0.08 g in 2 mL of water) was added to 50 mL of TOCN suspension at a concentration of 0.5 %. The mixture was stirred at a moderate speed and at room temperature to prevent bubble formation, and the resulting solution was poured into an aluminum dish. The film was oven dried for three days at ambient conditions. Then, the TOCN/PVA film was soaked in an oxidizing solution of 0.2 M $FeCl_3$ for 30 min, before adding 2 mL of pyrrole, which was distributed over the entire film. After 30 min of polymerization, the film became dark and was coated with PPy chains. The composite was thoroughly rinsed with distilled water to eliminate all the residues and dried between two hot plates at 95 °C. In comparison, we prepared TOCN films from suspension at a concentration of 0.5 %.

11.5.2.2 Structural characterization of composite

Before the tests, the samples were conserved at room temperature and a relative humidity (RH) of 50 % for 24 h. The weight was determined as an average value of the samples by measuring at least ten circular samples of 8.2 cm in diameter, with the precision of ± 0.001 g. According to the standard ISO 534:2011, the average thickness of each sample was measured with a Lhomargy micrometer (± 0.01 mm) and was determined by five measurements from all the samples and is reported in Table 11.1. The mean value and standard deviation were calculated from both the weight and thickness measurements. These values have also been checked by cross sectional (obtained by a microtome) scanning electron microscopy (SEM) images of the samples with a JEOL JSM T300. The TOCN/PVA samples were coated with gold using an Instrumental Scientific Instrument PS-2 coating unit. ATR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) spectra were obtained at room temperature on a Nicolet IS10 FT-IR spectrometer (ThermoScientific). Each spectrum was acquired in the range of $4000-600$ cm^{-1} from 16 scans with a resolution of 4 cm^{-1} . Duplicates of each sample were analyzed at five different points. Atomic force microscope (AFM) observations were performed with an MFP-3D-SA (Asylum Research, Inc.) in tapping mode, under ambient conditions. Roughness was measured with a measurement point density of up to 100 million measurement points by an optical microscope (Infinite Focus) with a 3D system based on Focus-Variation.

Table 11.1 Grammage (g/m^2), thickness (μm) and element proportion of each film

Element proportion (wt %)	Grammage (g/m^2)	Thickness (μm)
<i>TOCN</i> <i>100</i>	39.0 ± 1.4	29.8 ± 3.9
<i>TOCN/PVA</i> <i>93.3 – 6.7</i>	40.8 ± 1.5	34.2 ± 2.2
<i>TOCN/PVA-PPy</i> <i>81.1 – 5.8 – 13.1</i>	44.4 ± 2.3	41.0 ± 2.3

11.5.2.3 Composite barrier properties characterization

Water permeability. The measurements were carried out in accordance with the standard TAPPI, 2014, water vapor transmission rate of paper and paperboard at 23 °C and 50 %RH, norm T 448 om-04. This method provides for gravimetric determination of the water vapor transmission rate (WVTR) of materials at 23 °C with an atmosphere of 50 %RH and gives the WVTR in g/m²/day (Éq. 11.1). Measurements on sample's area of 30 cm², were collected during 5 days with readings taken twice a day. The film thickness was used to normalize the values within the software of the apparatus.

$$\text{WVTR} = 24.x / A.y \quad \text{Éq. 11.1}$$

Where x is the mass gain in grams over the time period y; y is the time in hours for the gain x; A is the exposed area of the specimen in m².

Air permeability. The air permeability of the TOCN, TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy samples were measured with a Mariotte vase, according to the standard ISO 5636. The measurements were performed on samples with an area of 9.6 cm², under ambient air conditions, with a vacuum of 2.5 kPa. The volume of water that flows in the catch tank is collected after 10 min and the average air permeability was then calculated from at least three measurements (Éq. 11.2). Our films have a very low air permeability so the values have been compared to the air permeability of paper sheets (75 g/m²) alone to demonstrate the barrier properties.

$$I_p = V/A.t.\Delta P \quad \text{Éq 11.2}$$

With I_p being the index of permeability; V is the volume in cm³; A is the area in m²; t is the time in second; ΔP is the change in pressure in Pa

Oxygen permeability. The oxygen permeability was monitored at 23 °C and 85 % RH using an oxygen permeation analyzer (model M8001, Illinois Instruments, Inc. US). The test was performed according to the standard ISO 15105-2:2003. The analysis was performed in duplicate for the TOCN, TOCN/PVA, TOCN/PVA/PPy samples over an area of 5.31 cm². The film thickness was used to normalize the values within the control

software. The measurement of the oxygen transmission rate (OTR) of the samples was determined in $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{day}$.

11.5.2.4 Anti-oxidant activity

The antioxidant capacity of our samples was measured using a Cary 5000 UV-visible spectrometer from Agilent Technologies and a solution of ethanol and 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH). The antioxidant capacity was determined by averaging three measurements for each of the samples. The mean value was reported as the result and the standard deviation as the error bars (Figure 11.5). The films (5 mg) were dipped into the DPPH and ethanol solution (25 mg of DPPH in 100 ml of ethanol) and then shaken and let to rest in dark conditions for 15 minutes at 23°C with a humidity of 50 %. The absorbance was collected at the maximum absorption (517 nm) at room temperature at different times. A decrease in the absorbance of the DPPH solution indicates an increase of the antioxidant activity, which is qualitatively estimated by comparing their capacities to trap the DPPH (Éq. 11.3):

$$\% \text{ of DPPH inhibition} = (\text{Ab} - \text{As} / \text{Ab}) \times 100 \quad \text{Éq. 11.3}$$

With Ab being the blank (DPPH + EtOH) absorption and As is the sample absorption.

11.5.2.5 Food packaging evaluation

Food simulation. A simulation in contact with banana was performed to determine if an application of food packaging was possible. Packaging was prepared from aluminum sheets (hermetic to oxygen) with a hole in it, where our samples were placed so that it allows an exchange with the outside. Thus, different packaging was prepared from the TOCN, TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy films. The TOCN/PVA-PPy film was dipped in an HCl solution (0.5 M) for 48 hours to eliminate the leaching before being used. Pieces of bananas were placed in contact with the films and let stand for 5 days at room temperature before opening the package. The control was kept in open air at room temperature for 5 days.

A second test was performed in noncontact with a piece of banana. The banana was placed in small flasks that were hermetically closed (sealed) with our samples (TOCN, TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy) with an exchange surface of 7 cm² for 5 days.

Organic and inorganic leaching. The iron measurements were performed using the PerkinElmer Optima 4300 DV ICP-OES instrument. A Total Organic Carbon Analyzer (TOC-VCPH, Shimadzu Corporation) was used to analyze the TOC content in the filtrate and the results are given in ppm. The absorbance of a rising solution was measured in the UV-visible spectra with a Cary 5000 UV-visible spectrometer from Agilent Technologies. The concentration of pyrrole was determined by Beer's Law with an absorbance at 290 nm. The pyrrole extinction coefficient used was determined experimentally at 67.7 L/mol/cm.

11.5.2.6 Soil biodegradability evaluation

The degradation tests for the TOCN and TOCN/PVA/PPy films was carried out in aerobic soil conditions with natural microorganisms. The samples did not undergo preliminary treatment before being buried in the soil (pH = 6.0). The test was led in relative humidity of 50–60 %, which was maintained by spraying water, and the temperature was set to 22–24 °C. The buried nanocomposites were controlled for 4 months. The films decomposition by soil microorganisms was evaluated by measuring the weight loss, during this period, using a digital balance with a precision of ± 0.001 g. The Soil pH was also evaluated after each measurement of degradation to determine the impact of the samples on the soil.

11.6 Results and discussion

11.6.1 Morphology and structure of the composite

Figure 11.1 shows the ATR-FTIR spectra of TOCN (a), TOCN/PVA (b) and TOCN/PVA-PPy (c) films. The absorbance of the –OH bonds, measuring approximately 3330 and 1340 cm⁻¹ for the TOCN, appears on each of the three spectra. The band at 1380–1310 cm⁻¹ is attributed to the anti-symmetric COO⁻ stretching or aliphatic C–H

deformation (Araki, Wada & Kuga, 2001). The peaks at 2895 cm^{-1} correspond to the C-H and C-C bond, the peak at 1600 cm^{-1} corresponds to the C-O function and finally the peak at 1024 cm^{-1} corresponds to the C-O-C bonds. Additionally, the spectrum of TOCN/PVA-PPy shows a small peak at 1734 cm^{-1} that is attributed to the C=C stretching of polypyrrole (Aguilar-Hernandez & Potje-Kamloth, 1999). The strong peaks near 1070 and 760 cm^{-1} present the doping state of polypyrrole and the N-H wagging, whereas the peak at 1030 cm^{-1} is attributed to N-H stretching vibrations, and the peak at 1240 cm^{-1} results from the interaction between the N-H bending vibrations and the C-N stretching (Clothup, Daly & Wiberley, 1990). Moreover, the band at $1330\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$ demonstrates the C-H and C-N in-plane deformation vibration. All of the results demonstrate nearly the same peak positions of the main IR bands, which are associated with the structure of the PPy.

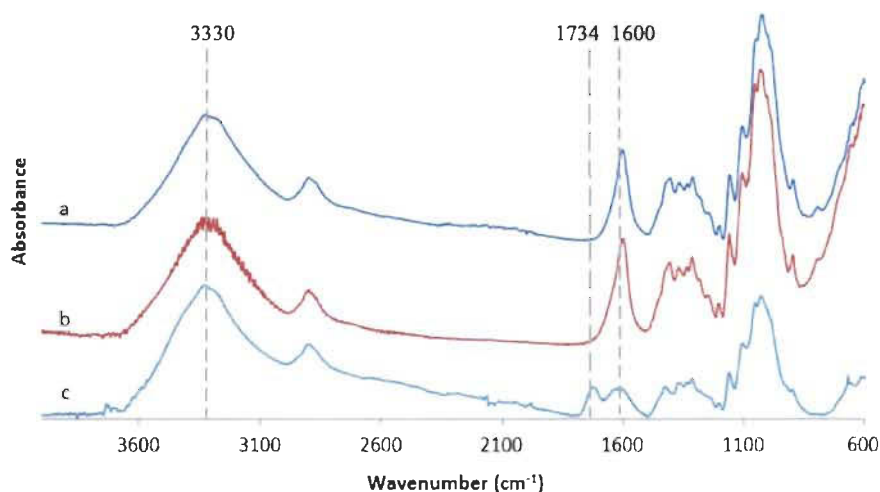


Figure 11.1 FT-IR spectra of TOCN (a), TOCN/PVA (b) and TOCN/PVA-PPy (c) films

The SEM images show a cross section of the TOCN (Figure 11.2a). The TOCN structure is arranged in sheets/layers and it presents a dense arrangement of fibers. Nano and microfibrils create a huge entanglement network in bilayers, as visible in Figure 11.2a. It is possible to see that on the upper face, the fibers have entangled in a structure of a few μm in thickness, whereas the underside is flat and chains are clearly organized in multiples sheet layers. This could be explained by the fiber length distribution as the TOCN gel is

composed of various lengths ranging from nano- to microscale. Thus, smaller fibers will sediment at a much slower rate and will be found in increasing concentrations in the upper section of the film. Unlike the underside, the dense upper portion has a variable thickness of a few micrometers. The PVA, which is not really visible on the SEM images, allows for improved mechanical properties and composite flexibility.

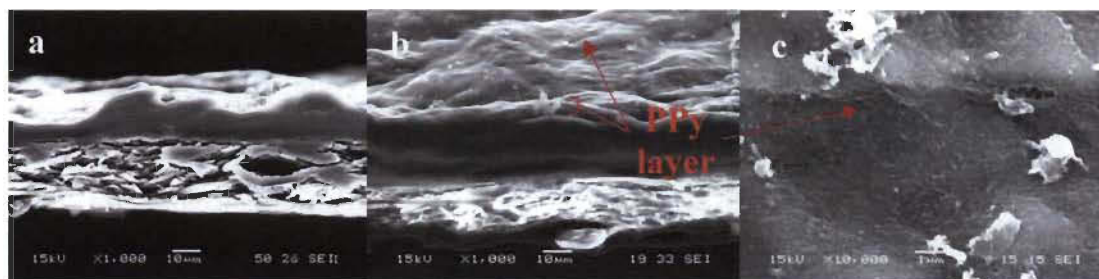


Figure 11.2 SEM micrograph of cross section of TOCN/PVA (a), TOCN/PVA-PPy (b) and the surface of TOCN/PVA-PPy film (c)

The chemical polymerization of pyrrole gives a layer of PPy nanoparticles on the surface of the TOCN/PVA film. The cellulose structure disappears under the conjugated polymer, which completely covers the film. The cauliflower structures of PPy are visible in Figure 11.2c (Shinde, Gund, Dubal, Jambure, & Lokhande, 2014). The polymerization-induced adsorption process does not allow for a completely uniform layer on the surface of the oxidized cellulose film. The agglomeration of conjugated polymer was not controlled, and the polymer chains are prone to deposit as irregular nanoparticles or aggregates as visible in Figure 11.2c (few micrometer aggregates). As shown in Figure 11.2a and 2b, a cross section of the TOCN/PVA-PPy shows that it is thicker than the TOCN/PVA film because of the PPy layer to the film surface. In fact, the average thickness of the composite was determined to be $41 \mu\text{m} \pm 2.3 \mu\text{m}$ against $34.2 \mu\text{m} \pm 2.2 \mu\text{m}$ (Table 11.1). The layer of PPy was estimated at $7 \mu\text{m}$. Due to the arrangement of the PPy particles on the surface, the thickness of the dense part of the sample is more important. In the middle, the composite presents the same structure as the TOCN/PVA film with the other two parts (sheet and dense structure). Thus, the polymerization of pyrrole was performed on all the surfaces of our composite supported by the reinforcement of cellulose.

A thin layer of PPy that is deposited on the substrate and affects the surface morphology of the film is analyzed by AFM. Figures 3a and 3b show the topography of the TOCN and TOCN/PVA-PPy and the roughness values are listed in Table 11.2. The roughness of the TOCN films is more important than the two other films whereas we note that the addition of PVA fills the pores generated by cellulose fibers, leading to a more planar roughness. The structure of the TOCN films is clearly homogeneous, as seen in Figure 11.3c. The PPy layer leads to a cauliflower structure and slightly increases the roughness of the composite, compared to the TOCN/PVA film. The surface heterogeneity and roughness increase because we did not completely control the chemical polymerization that leads to the formation of some of the PPy aggregates. For this reason, it is difficult to obtain clear AFM images of the TOCN/PVA-PPy film as increased roughness interfere with the actual capability of the AFM to measure efficiently (Figure 11.3d).

Table 11.2 Barrier properties and roughness of TOCN, TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy films

	Air permeability (cm ³ /m ² .Pa.s)	OTR, 85% RH (cm ³ /m ² .day)	WVTR, 50% RH (g/m ² .day)	Roughness (μm)
TOCN	$(7.2 \pm 3.7) \times 10^{-3}$	83.8 ± 0.6	276.6 ± 15.5	3.38 ± 0.12
TOCN/PVA	$(8.6 \pm 1.4) \times 10^{-3}$	71.8 ± 0.5	207.4 ± 4.7	2.70 ± 0.16
TOCN/PVA-PPy	$(1.3 \pm 0.7) \times 10^{-2}$	16.5 ± 1.4	18.1 ± 6.3	2.92 ± 0.29
Paper sheet	1.0	/	/	4.33 ± 0.23

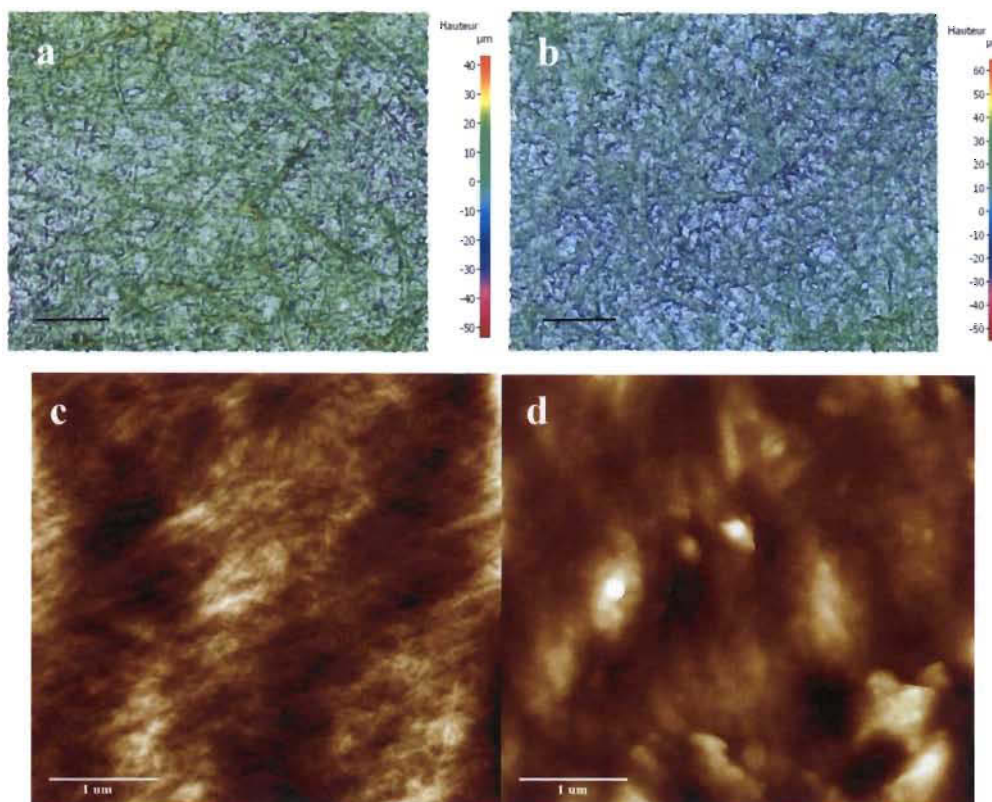


Figure 11.3 Surface topography of TOCN (a), TOCN/PVA-PPy (b), and AFM topographical images of TOCN (c), TOCN/PVA-PPy (d)

11.6.2 Determination of barriers properties of TOCN/PVA-PPy

Air permeability. One of the main purpose of food packaging is is the high barrier properties to limit the interaction with the outside. Table 11.2 shows the air permeability, oxygen transmission rates and the water vapor transmission rate of the fabricated films.

TOCN is known to be a strong gas barrier material, so it is natural to see that the structure of our TOCN films are very tight ($7.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{Pa}/\text{s}$) and our samples have similar structures. As a result, the ability of air to pass through the samples is relatively small. This can be explained by the morphology of our films. As seen in the cross-sectional SEM, the film is in two parts with one part being very dense. The dense part is sufficiently full to limit the passage of air through the film. The differences obtained between our samples are not significant enough to be meaningful, which is why we compared the results to those of a reference sheet of paper to assess the capabilities of our samples. It is

also possible to see that our samples show very good barrier properties ($\times 100$) to air compared to the sheet of paper. These properties are therefore due, in part, to the cellulose making up the structure of the films. The presence of the polypyrrole nanoparticles on the surface, does not improve these properties. As it is required for food packaging, it is coherent that low air permeability is already achieved.

Oxygen Permeability. Oxygen has been known to play an important role in the degradation of foodstuffs. It is necessary to use materials with good oxygen barrier properties to extend the life of food (Bradley, Castle & Chaudhry, 2011). Oxygen permeability is therefore an important parameter for food packaging materials. The oxygen transmission rates of TOCN films with a thickness of 31 μm were as low as $83.8 \pm 0.6 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{day}$, at an 85 % RH after 400 min (Table 11.2). Recently, Aulin (Aulin, 2009) and Osterberg et al. (Osterberg et al., 2013) demonstrated that oxygen permeability of TOCN films increases with the increase in relative humidity because of the swelling of nanofibrils through the adsorption of water molecules at a high relative humidity. According to these studies, it can be assumed that by lowering the relative humidity, the OTR becomes relatively low. Thus, the TOCN films also present tunable barrier properties. The OTR values of the TOCN/PVA-PPy ($16.5 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{day}$) and TOCN/PVA ($71.8 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{day}$) films were lower than those of the TOCN films. The incorporation of PVA chains allows the reinforcement of the dense network formed by the nanosized fibrils by increasing the hydrogen bonding potential. This explains the decrease in the OTR values of the TOCN/PVA, compared to the pure TOCN. The reason for the greater decrease in the OTR values (down 80 %) of the TOCN/PVA-PPy is due to the polypyrrole particles, which fill the pores of the film, thus, making the structure of the composites even more compact. The compact structure of the composites shown in the SEM images can explain such high barrier properties. The values of the TOCN/PVA-PPy are competitive with synthetic polymers used in food packaging, such as polyvinyl alcohol ($14 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{day}$) or polyethylene terephthalate ($19 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{day}$ and a film thicknesses of 12 μm) (Johansson & Clegg, 2014).

Water vapor permeability. Even if the gas barrier properties of the TOCN films are competitive with synthetic polymers, their water vapor transfer rate remains very high and non-competitive. The water vapor transmission rates of our samples are shown in Table 11.2. The TOCN films exhibit slightly higher values ($276 \text{ g/m}^2/\text{day}$) than what can be found in the literature ($234 \text{ g/m}^2/\text{day}$). These values are mainly due to the strong hydrophilic nature of the cellulose nanofibers. Moreover, we can attribute this decrease in the barrier properties to the decreasing hydrophobicity as evidenced by the increase in the water contact angle (Nair et al., 2014). However, the hydrophilic nature of the films is not the only criteria to have low-water vapor barrier properties. The structure also plays an important role, since the water will have difficulty in diffusing through if the structure is very dense.

The addition of the PVA chains increases the dense network, which explains a slight increase in the water vapor barrier properties ($207 \text{ g/m}^2/\text{day}$). The film structure is compact; therefore, less water can penetrate and it limits the water vapor transfer rate. The TOCN/PVA-PPy showed an important enhancement in the water vapor barrier property at 50 % relative humidity ($18 \text{ g/m}^2/\text{day}$). The PPy layer at the surface of the film plays the role of protection against water permeation. The PPy is known for its hydrophobic character and its layer protects the TOCN/PVA film. The nanoparticles deposited on the surface (Figure 11.2c) also help to fill the pores of the films. This result is competitive with current commercial films made from synthetic polymers, such as polyethylene ($16.8 \text{ g/m}^2/\text{day}$) (Jester, 2005). The barrier efficiency of this composite is highly competitive and comparable with commercial synthetic polymers. To confirm, Figure 11.4 shows the oxygen permeability and water vapor transmission rate of our films compared with those from commercially available synthetic polymers and biopolymers. Thus, this composite opens vast possibilities for food packaging applications utilizing cellulose-based materials.

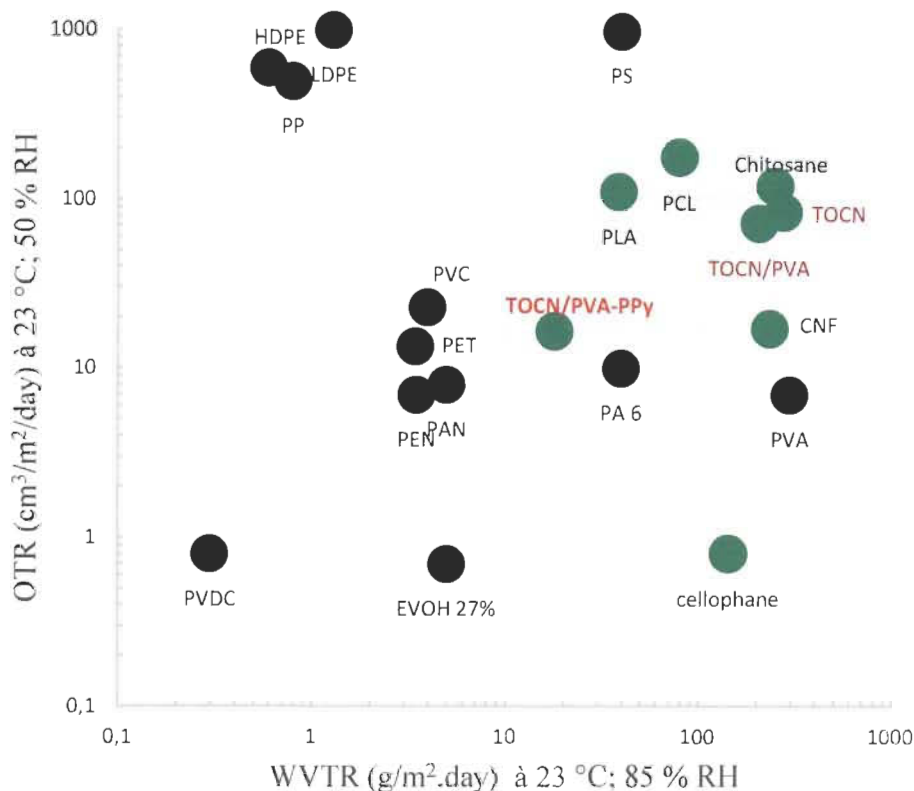


Figure 11.4 Oxygen permeability= f(Water Vapor Transmission Rates) – Polymer films compared to TOCN, TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy films. Green points: Biopolymers; Dark points: petroleum polymers. Adapted from Jester (2005).

11.6.3 Antioxidant activity

Several studies have examined the antioxidant activity of polypyrrole (reduced DPPH) (Zare, Lakouraj & Mohseni, 2014; Gizdavic-Nikolaidis, 2004). This property depends on the capability of the PPy to donate active hydrogen atoms or transfer electrons to reduce the DPPH. However, the preparation method, size, material or chemical structure of the PPy play major roles in its antioxidant activity to reduce DPPH. Moreover, it is known that the antioxidant effects allow extending the life of food with this type of packaging properties, which are the subject of extensive research. To evaluate the antioxidant character of TOCN/PVA-PPy films, we have decided to evaluate the scavenging activity of DPPH as a stable free radical. We placed our samples in a DPPH solution for different times (15 min, 1 and 120 hours). The absorbance of DPPH decreases

with antioxidant activity (percent of inhibition increase) and the percent of DPPH inhibition is reported in Figure 11.5.

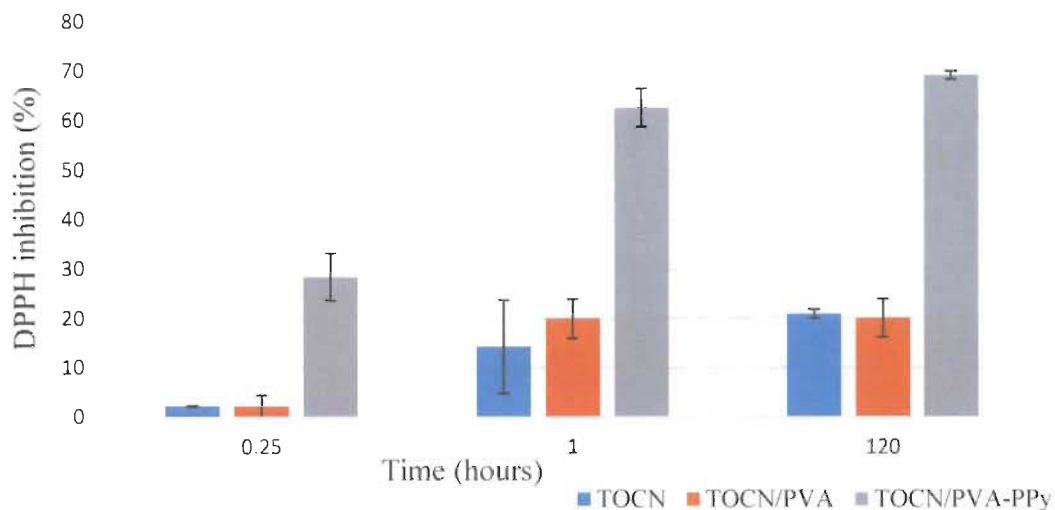


Figure 11.5 Antioxidants properties assessment of TOCN, TOCN/PVA and TOCN/PVA-PPy films

Each sample thus demonstrated a DPPH inhibition capacity. Nevertheless, it is possible that after 5 days, the DPPH sample is slightly degraded and could also explain a significant inhibition from the TOCN and TOCN/PVA films. However, to demonstrate superior inhibition capabilities (3x) of the TOCN/PVA-PPy with respect to the TOCN/PVA film, we can see an increase in the rate of inhibition of the DPPH with time. After only 15 minutes, the PPy exhibits a high reducing (28 %) and interacts quickly with the DPPH, while the TOCN/PVA film shows only a very low activity. As demonstrated in previous work (Gizdavic-Nikolaidis, 2004), polypyrrole based composites have a strong antioxidant property, conferred by chains of PPy owing to its redox active nature that reduces this radical. This important activity is clearly visible after one hour, when the DPPH inhibition reaches 63 %, three times more than the TOCN/PVA film. After five days, the antioxidant properties tend to a maximum inhibition (68.8 %) allowed by the chains of polypyrrole. A small portion of the PPy, which is less accessible, explains the slight increase until the maximum.

11.6.4 Food simulation for active food packaging application

Food simulation by contact. To evaluate the possible leaching of molecules contained in the TOCN/PVA-PPy composite, we have realized several rinsing steps of our composite using different solvents (water or HCl solution) and different processes (dipping for 48 hours or Accelerated Solvent Extraction (ASE)). Rinses of the solutions were then analyzed by ICP, TOC and UV-visible. The results are shown in the Table 11.3

Table 11.3 Concentration of iron, carbon and pyrrole in supernatant after rinsing of composite with different solvents

<i>Solvent</i>	Iron (mg/L)	Carbon (ppm)	Pyrrole (mol/L)
Water	0.5 ± 0.1	/	(20.0 ± 0.5) x 10⁻⁵
HCl [0,1M]	49.7 ± 14.3	65	(17.0 ± 0.7) x 10⁻⁴
ASE	20.8 ± 0.1	1900	(85.0 ± 3.2) x 10⁻⁴

The results show that the HCl dipping allows eliminating more iron ions (49.7 mg/L) than water (0.5 mg/L) for the same process (dipping). Accelerated Solvent Extraction is a more aggressive technique with a high pressure and temperature (120 °C). It allows eliminating 20.8 mg/L, in only 20 minutes, and 1900 ppm of carbon against 65 with HCl solution. No black particles were visible in the supernatant, so we assume that the carbon concentration is from the cellulose chains or unpolymerized pyrrole molecules. Analysis was performed using the UV-visible spectrometer to determine the concentrations of pyrrole present in the supernatant. The concentrations are relatively low for each one; however, the ASE, which is more aggressive, eliminates more traces of the pyrrole. Therefore, all of the tests of food simulation by contact were carried out after dipping in the HCl solution and the results are shown in Figure 11.6. The TOCN/PVA-PPy film attests to an improved conservation of bananas after five days compared to the control or the film TOCN. With the control (five days in ambient air), banana browned and was dehydrated before showing rot, as evidenced in Figure 11.6. In the presence of the cellulose film, bananas remained hydrated, but began to deteriorate (Figure 11.6b), as

we can see with the brown color of the banana from the oxidation of this one by oxygen. This oxidation is also responsible for the degradation of the banana. As seen in Figure 11.6c, the banana pieces are retained after five days. This result shows the notable barrier properties of the composite.



Figure 11.6 Schema of food packaging test by contact (a); food simulation after 5 days, with TOCN film (b), TOCN/PVA-PPy (c); schema of food packaging test by noncontact (d); food simulation flasks (left: TOCN/PVA-PPy and right: TOCN/PVA films) (e); piece of banana after 5 days (f)

Noncontact food simulation. To limit carbon and iron transfer from the composite to the food, we have considered a noncontact packaging method. The flasks were sealed so that the only possible exchanges with the outside are made through the film (Figure 11.6e). In Figure 11.6f, we can see that banana is better preserved with the TOCN/PVA-PPy than the TOCN or the TOCN/PVA films. No brown color is visible, so there is no trace of oxidation, unlike the other two trials. This test demonstrates the good barrier property against oxygen, which due to the presence of the PPy particles.

11.6.5 Soil biodegradability

Figure 11.7 shows the evolution of the soil pH and the in vitro degradability of the TOCN and TOCN/PVA-PPy films, which were evaluated under soil burial conditions. The TOCN film decomposed more quickly than the TOCN/PVA-PPy (-20 % against -10 %). However, the degradation curves follow the same degradation rate trend over time. The degradation of the TOCN/PVA-PPy, which is lower than the cellulose film, is explained by the presence of polypyrrole, which requires more time to degrade. Vegetable cellulose fibers are the first to deteriorate, which is why we observe the same trend for both curves.

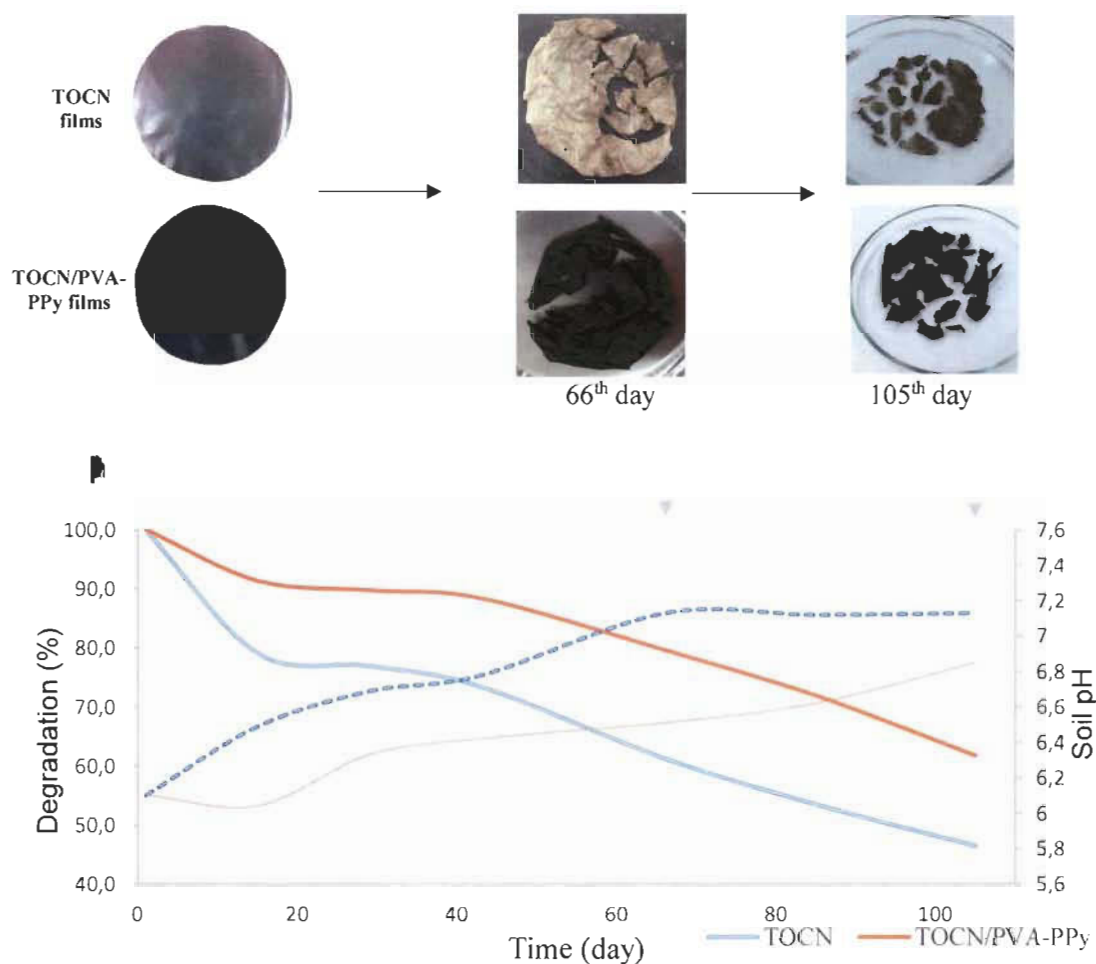


Figure 11.7 Decomposition of films in the soil (solid line for TOCN/PVA-PPy; double solid line for TOCN) and evolution of soil pH (dash dot line for TOCN/PVA-PPy; double dash dot line for TOCN)

After 100 days of being buried, the films exhibited degradation rates of 38 % and 53 %, respectively. The degradation phenomenon is not without effect on the soil due to the release of constituents of different films. For this reason, we assessed the impact of the breakdown of films on the soil pH. With degradation, the pH increases continuously up to 7.2, an increase of one unit. The soil pH is neutral, so it is difficult to deduce the real impact of this degradation.

11.7 Conclusions

We reported the synthesis of a TOCN/PVA-PPy film by chemical polymerization of pyrrole at the surface of TOCN. Nanocellulose has opened vast possibilities of utilizing cellulose-based materials to be substitutes for plastics. The use of TOCNs in composite films with a coating was found to substantially reduce the oxygen permeability of the material. The oxygen barrier and water vapor permeability efficiency of the TOCN/PVA-PPy films are highly competitive and even comparable with commercially available synthetic polymers. The improvement in the barrier properties and antioxidant activity can be attributed to the polypyrrole particles which coat the dense network formed by nanofibrils. In addition, we have demonstrated two different applications of food packaging for this composite. The combination of barriers and antioxidant properties allows the TOCN/PVA-PPy films to improve the shelf life of perishable foods and protect the food from dirt, dust and oxygen. The dark color of the films may also protect food from light degradation. The biodegradable character could also reduce packaging waste generated by plastics.

11.8 Acknowledgements

This work was supported by Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT), Centre de recherche sur les matériaux renouvelables (CRM), Laboratoire Génie des procédés papetiers (LGP2) and the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC). LGP2 is part of the LabEx Tec 21 (Investissements d’Avenir - grant agreement n°ANR-11-LABX-0030) and of the Énergies du Futur and PolyNat Carnot Institutes (Investissements d’Avenir - grant agreements n°ANR-11-

CARN-007-01 and ANR-11-CARN-030-01). This research was made possible thanks to the facilities of the TekLiCell platform funded by the Région Rhône-Alpes (ERDF: European regional development fund).

11.9 References

Aguilar-Hernandez, J., Potje-Kamloth, K. (1999) Optical and electrical characterization of a conducting polypyrrole composite prepared by insitu electropolymerization, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 1735-1742.

Araki, J., Wada, M., Kuga, S. (2001) Steric Stabilization of a Cellulose Microcrystal Suspension by Poly(ethylene glycol) Grafting, *Langmuir*. (2001), 17, 21-27.

Arrua, D., Strumia, M.C., Nazareno, M.A. (2010) Immobilization of caffeic acid on a polypropylene film: synthesis and antioxidant properties. *J Agric food Chem.*, 58, 9228-9234.

Aulin, C. (2009) Novel oil resistant cellulosic materials (*doctoral thesis in Pulp and paper technology*).Stockholm, Sweden: KTH Chemical Science and Engineering,

Bober, P., Liu, J., Mikkonen, K.S., Ihalainen, P., Pesonen, M., Plumed-Ferrer, C., von Wright, A., Lindfors, T., Xu, C., Latonen, R.M., (2014), Biocomposites of nanofibrillated cellulose, polypyrrole, and silver nanoparticles with electroconductive and antimicrobial properties. *Biomacromolecules*, 15, 3655-3663.

Bradley, E.L., Castle, L., Chaudhry, Q. (2011) Application of nanomaterials in food packaging with consideration of opportunities for developing countries. *Trends food Sci Technol.*, 22, 604-610

Brandon, K., Beggan, M., Allen, P., Butler, F. (2009) The performance of several oxygen scavengers in varying oxygen environments at refrigerated temperatures: Implications for low-oxygen modified atmosphere packaging of meat. *Inter J food Sci tech.* , 44, 188-196.

Brody, A.L. (2001) What's active about intelligent packaging?. *Food Technol.*, 55, 75-78.

Busolo, M.A., Lagaron, J. (2015) Antioxidant polyethylene films based on a resveratrol containing Clay of Interest in Food Packaging Applications, *Food Packaging and Shelf Life*, 6, 30-41.

Clothup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E. (1990) Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. 3rd ed.; Academic Press, Inc: San Diego

Cushen, M., Kerry, J., Morris, M., Cruz-Romero, M., Cummins, E. (2012) Nanotechnologies in the food industry e recent developments, risks and regulation. *Trends food Sci Technol.*, 24(1), 30-46.

Duncan, T.V., Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. *J Colloid Interf Sci.* (2011), 363, 1-24

Gizdavic-Nikolaidis, M., Travas-Sejdic, J., Bowmaker, G.A., Cooney, R.P., Thompson, C., Kilmartin, P.A., (2004), The antioxidant activity of conducting polymers in biomedical applications. *Curr Appl Phys.*, 4, 347–350.

Huang, J-Y., Li, X., W. Zhou, W., (2015) Safety assessment of nanocomposite for food packaging application. *Trends food Sci Technol.* 45, 187-199.

Jester, R., (2005), High aroma barrier combined with low extractable. *Conference PLACE*, Las Vegas, Nevada.

Johansson, C., Clegg, F., (2014), Hydrophobically modified poly(vinyl alcohol) and bentonite nanocomposites thereof: Barrier, mechanical, and aesthetic properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 132, 41737-41750.

Kirwan, M.J., Strawbridge, J.W. (2003) Plastics in food packaging, *Food Packaging Technology*, 174-240.

Lavoine, N., Desloges, I, Dufresne, A., Bras, J., Microfibrillated cellulose-Its barrier properties and applications in cellulosic materias: A review, *Carbohydr Polym.* (2012), 90, 735-764.

- Lavoine, N., Desloges, I., Bras, J. (2014) Microfibrillated cellulose coatings as new release systems for active packaging. *Carbohydr Polym.*, 103, 528-537.
- Lavoine, N., Desloges, I., Manship, B., Bras, J. (2015) Antibacterial Paperboard Packaging Using Microfibrillated Cellulose. *J Food Sci Technol.* (2015), 52, 5590-600
- Mishra, S., Manent, A.S., Chabot, B., Daneault, C. (2012) Production of nanocellulose from native cellulose – various options utilizing ultrasound, *Bioresources*, 7, 422-436.
- Nair, S.S, Zhu, J.Y., Deng, Y., Ragauskas, A.J. (2014) High performance green barriers based on Nanocellulose, *Sustainable Chemical Processes*, 2, 23-30.
- Osterberg, M., Vartiainen, J., Lucenius, J., Hippi, U., Seppälä, J., Serima, R., Laine J. (2013), A fast method to produce strong NFC films as a platform for barrier and functional materials. *ACS Appl Mater Interfaces*, 5, 4640-4647.
- Rattaz, A., Mishra, S., Chabot, B., Daneault, C. (2011) Cellulose Nanofibres by Sonocatalysed-TEMPO-Oxidation, *Cellulose*, 18, 585–593
- Shinde, S.S., Gund, G.S., Dubal, D.P., Jambure, S.B., Lokhande, C.D. (2014) Morphological modulation of polypyrrole thin films through oxidizing agents and their concurrent effect on supercapacitor performance, *Electrochim. Acta*, 119, 1-10.
- Sorrentino, A., Gorrasi, G., Vittoria, V. (2007) Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications, *Trends food Sci Technol.*, 18, 84-95.
- Zare, E.N., Lakouraj, M.M., Mohseni, M. (2014), Biodegradable Polypyrrole/Dextrin Conductive Nanocomposite: Synthesis, Characterization, Antioxidant and Antibacterial Activity. *Synth. Met.* 187, 9–16.

Chapitre 12 - Conclusion, Axe emballage






















Les deux articles scientifiques présentés au chapitre 10 et 11, démontrent l'avancée de notre étude sur le composite dans l'axe emballage. Notre composite répond à un grand nombre de critères auxquels doivent se soumettre les emballages alimentaires actuels. Notre composite est partiellement biodégradable puisque nous avons pu constater une perte de 40 % de notre composite après seulement 4 mois d'enfouissement dans le sol, due principalement à la dégradation d'une partie de la cellulose. Si l'on compare notre composite aux emballages plastiques qui ont besoin de plusieurs centaines d'années pour se dégrader et génèrent une pollution en constante augmentation, notamment dans nos océans, la conception d'emballages à base de polypyrrole et de nanofibres est une alternative intéressante.

L'émergence des emballages d'un nouveau type semble condamner un peu plus les emballages plastiques classiques. Intelligents ou actifs, ces emballages ont pour but d'assurer une sécurité alimentaire plus importante auprès du consommateur. Le caractère antibactérien engendré par la présence du polypyrrole, permet la préservation des aliments dans un espace sain et de limiter les possibles risques d'infections alimentaires. Qui plus est, le polypyrrole permet une légère prolongation de la durée de vie de nos aliments réduisant ainsi le gaspillage de denrées alimentaires.

L'utilisation d'un renfort cellulosique s'inscrit pleinement dans un plan « marketing » écologique. En plus de conférer le caractère biodégradable au composite, les TOCN vont jouer le rôle de renfort mécanique auprès du polypyrrole. Les essais mécaniques ont démontré des propriétés suffisantes pour être utilisées comme emballage. De plus, la présence d'une couche de polypyrrole à la surface des TOCN permet d'augmenter le caractère hydrophobe du composite. La combinaison de ces deux matériaux réduit ainsi la perte de tenue mécanique du film, au contact de l'eau, contrairement à un emballage papier traditionnel. Les propriétés barrières, à l'eau et aux gaz (O_2 , CO_2) sont également accrues et peuvent même concurrencer certains plastiques (Figure 11.4) dans ce domaine.

Notre composite devient une alternative prometteuse aux emballages plastiques actuels et s'inscrit parfaitement dans une optique d'emballages de nouvelle génération (Tableau 12.1).

Tableau 12.1 Comparatif des aptitudes de notre composite avec les emballages en papiers et en plastiques

	Emballages en plastiques classiques	Emballages en papiers	TOCN/PVA-PPy
Tenue mécanique au contact de l'eau			
Barrière aux gaz			
Barrière à la vapeur d'eau			
Antibactérien			
Antioxydant			
Biodégradable - Biofragmentable			
Empreinte verte			

Conclusion et perspectives

Chapitre 13 - Conclusion et perspectives

Depuis la découverte des polymères semi-conducteurs, jusqu'à aujourd'hui, ils n'ont cessé d'alimenter les recherches scientifiques. L'espérance de mettre au point le produit qui révolutionnera nos vies est dans la tête des scientifiques utilisant ces polymères. Une manipulation accidentelle, des propriétés exceptionnelles qui en ressortent, voilà à quoi bien souvent se résument les avancées sur ces matériaux. Leur chimie complexe, en fait des matériaux extrêmement capricieux et parfois difficiles à exploiter, mais l'étendue des propriétés qu'ils laissent entrevoir est immense et ne se limite pas à un seul domaine d'application. Les encres conductrices, les super condensateurs, les batteries, les capteurs-biocapteurs et immunocapteurs, les peintures anticorrosives, les membranes échangeuses d'ions, les papiers électroniques, les écrans, font partie d'une liste non exhaustive des possibles utilisations de ceux-ci au niveau industriel, d'où l'intérêt qui leur est porté. Cependant, de nombreuses contraintes doivent être résolues afin de tirer le meilleur de chaque polymère.

Dans le cadre de notre projet de thèse, nous avons choisi d'explorer dans un premier axe, les propriétés électriques du polypyrrole qui s'avère être un des semi-conducteurs les plus prometteurs. Ses propriétés physico-chimiques et électriques ont longuement été décrites dans le chapitre 2 et démontrent l'intérêt envers celui-ci. Dans ce chapitre, nous avons pu déterminer certaines contraintes liées à ce polymère, notamment sa faible tenue mécanique. Pour pallier à ce problème, l'utilisation d'un matériau cellulosique, comme renfort, s'inscrit pleinement dans une politique de développement durable. Le choix de celui-ci s'est fait logiquement en faveur des nanofibres de cellulose oxydée par réaction au a-TEMPO produites au sein de notre laboratoire et qui ont démontré d'excellentes propriétés mécaniques. Ces recherches bibliographiques ont également eu pour effet d'éveiller notre curiosité sur un autre aspect du polymère, alors peu connu, son caractère antibactérien. Cette raréfaction de l'utilisation du polypyrrole comme matériaux d'emballage nous a incité à entreprendre des démarches afin d'obtenir un stage à l'École internationale du papier, de la communication imprimée et des biomatériaux, Grenoble Inp Pagora. Après deux mois de stage, une collaboration est née avec pour optique les

emballages alimentaires, afin de poursuivre les essais concluants et ainsi ouvrir un deuxième axe de recherche à ce projet de thèse.

L'aspect conducteur électrique de notre composite correspond à la majeure partie de ces travaux et se décline en quatre chapitres dont trois articles scientifiques publiés. Notre étude nous a permis de constater dans un premier temps, l'effet des oxydants sur la morphologie des particules de polypyrrole et sur la conductivité du composite. Nous avons également démontré qu'il est possible de synthétiser un composite TOCN-PPy à partir d'un gaz comme oxydant. Une synthèse dite « verte » a ainsi été réalisée, mais le caractère électrique de ce composite n'apparaît pas comme des plus attrayants. Toutefois, le comparatif entre six oxydants a permis de poser les bases de nos recherches par la suite en déterminant lequel conduisait aux meilleures conductivités. Par la suite, nos travaux nous ont permis d'obtenir une conductivité de 112.4 S/cm, soit dix fois plus que ce qui peut être recensé dans la littérature pour un même type de composite. La modification de surface des composites par un traitement à la calandre dans le procédé de fabrication a seulement eu des effets négatifs sur la conductivité.

Une approche différente dans la synthèse de notre composite a été par l'intermédiaire du greffage des chaînes de polypyrrole sur les TOCN. À des fins électriques, ce procédé n'a jamais été proposé dans la littérature et fut uniquement évoqué pour des applications dans les biocapteurs. Il apparaissait donc intéressant de l'appliquer à notre matériau cellulosique qui présente l'avantage d'avoir des groupements carboxyles en surface, favorisant ainsi la création d'un lien covalent entre le renfort et la matrice de PPy. L'utilisation dans la synthèse du composite du 1-(2-cyanoéthyl)pyrrole a permis la création d'une liaison amide avec les TOCN, avant d'initier la polymérisation. Ce procédé nous a conduits à l'obtention d'une conductivité intéressante (20 S/cm) ainsi qu'une augmentation de la tenue mécanique (+ 35 %) avec un taux de greffage de 50 % des groupements carboxyles de la cellulose. Cependant le coût ainsi que sa mise en place de ce procédé est un frein considérable à son utilisation.

La dernière partie de notre axe conducteur fait état d'une comparaison des trois procédés de synthèse du composite polypyrrole-nanocellulose, utilisés au cours de ces travaux. Les composites développés montrent des propriétés mécaniques intéressantes

pour le composite TOCN/PPy-3 de par son module d'élasticité (6.35 GPa) et sa contrainte de traction (65.6 MPa), tandis que le composite TOCN/PPy-1 démontre de meilleures propriétés électriques (51.6 S/cm) essentielles pour d'autres applications telles que des électrodes flexibles. Bien que le chemin vers des conductivités proches des conducteurs inorganiques (cuivre : 5.9×10^6 S/cm) reste encore long, nos résultats apportent leurs contributions dans cette quête. Nous démontrons ainsi que la conductivité peut être sensiblement améliorée en optimisant les différents paramètres.

L'axe emballage, pour sa part, fait état dans un premier temps, d'un film composite à base de TOCN, d'alcool polyvinylique et de polypyrrole, synthétisé via une polymérisation chimique in situ à la surface des fibres cellulosiques. Ce composite démontre un réel potentiel à tuer certaines bactéries puisqu'il possède un effet bactéricide envers les bactéries Gram positif et Gram négatif avec un très faible phénomène de relargage. Une mise en contact avec de la viande a clairement démontré son aptitude à empêcher la prolifération des bactéries sur celle-ci.

La suite des recherches met l'accent sur l'activité antioxydant et les propriétés barrière à la diffusion d'oxygène, de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau, de notre composite, ainsi que son caractère biodégradable, à des fins d'emballage alimentaire. La présence de polypyrrole permet d'accroître significativement les propriétés barrières à la vapeur d'eau et aux gaz. Le revêtement de surface joue un rôle de couche protectrice qui limite leur diffusion et protège la cellulose de l'eau. Ces propriétés barrières sont très importantes puisque l'oxygène et la vapeur d'eau sont deux des facteurs responsables de la détérioration des aliments. Le caractère antioxydant que confère le polypyrrole, permet également d'améliorer la préservation des denrées alimentaires en limitant leur oxydation. Notre matériau cellulosique permet d'obtenir un composite en partie biodégradable ce qui s'avère essentiel, de nos jours, afin de limiter le processus de pollution engendré par l'Homme.

Au regard des résultats de l'ensemble de cette thèse, nous sommes conscients qu'il reste encore de nombreux points à clarifier, notamment dans l'étape de polymérisation du pyrrole sur un renfort diélectrique. Le dopage et l'alignement des chaînes de polypyrrole sont des paramètres importants pour améliorer de manière significative la conductivité.

Toutefois, ce projet a permis de mettre en lumière des avancées intéressantes que ce soit sur l'axe conducteur ou sur l'axe emballage. C'est d'ailleurs ce dernier axe qui conduit en grande majorité à l'originalité de cette thèse puisqu'aucune application de ce polymère n'avait jusque là été avancée dans cette voie. L'obtention d'un film composite en partie biodégradable, possédant un caractère antibactérien et antioxydant nous apparaît comme une contribution majeure dans le développement d'emballages actifs.

Un autre projet (hors thèse) a également été initié, en collaboration avec l'équipe du professeur Domingue de l'UQTR, titulaire d'une chaire du Canada sur les technologies radiofréquences (RF) pour la détection de gaz, dans le cadre du développement d'un prototype RF pouvant détecter l'humidité à partir de TOCN. Ces travaux ont donné lieu à la publication d'un premier article dans *Sensors and Actuators B: Chemical* (Volume 245, (Juin 2017), p. 484–492) et d'autres devraient suivre. Des travaux sont également en cours, pour utiliser notre composite TOCN-PPy dans un système RF pour la détection d'humidité ou encore de gaz spécifique comme l'ammoniaque ou l'hydrogène. Nous envisageons également sur ces travaux, le développement d'un prototype RF comme un système avertisseur incorporé dans les emballages intelligents (Figure 13.1). Celui-ci s'appuie sur l'émission de gaz, par les aliments lorsqu'ils entrent dans une phase de dégradation, qui serait alors captée par notre dispositif et qui pourrait émettre un signal indiquant que les aliments présentent un risque à être consommés. Toutefois, plusieurs travaux restent à accomplir avant le développement de celui-ci.

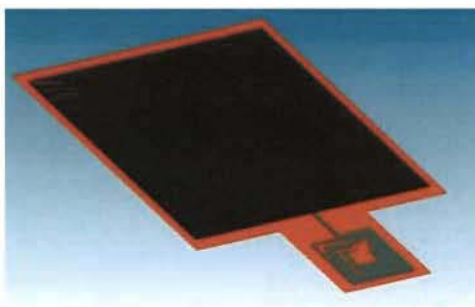


Figure 13.1 Schéma d'un prototype de puce RF pour les emballages intelligents à partir de TOCN (orange) et de PPy (noir)

En conclusion, le développement d'un composite TOCN-PPy comme emballage actif, voire intelligent, est en bonne voie. Le composite a ainsi démontré un large potentiel d'application et constitue une sérieuse alternative aux emballages plastiques. Les résultats de cette recherche renforcent le sentiment qu'il est possible de réduire la quantité de déchets que génèrent nos emballages alimentaires, tout en les améliorant. L'avenir et la préservation de notre planète passeront, en grande majorité, par l'utilisation de ce type d'emballages au profit des plastiques pollués.

Publications reliées à la thèse

1. Bideau, B., Bras, J., Adaoui, N., Loranger, E., B., Daneault, C. «*Polypyrrole/nanocellulose composite for food preservation: barrier and antioxidant characterization*», Food Packaging and shelf life, 12, 1-8 (Juin 2017).
2. Bideau, B., Loranger, E., B., Daneault, C. «*Comparison of three polypyrrole-cellulose nanocomposite synthesis*», Journal of advances in Nanomaterial, 1 (2), 105-114 (décembre 2016).
3. Bideau, B., Cherpozat, L., Loranger, E., B., Daneault, C. «*A conductive nanocomposite based on TEMPO oxidized cellulose and poly(N-3-aminopropylpyrrole-co-pyrrole)*», Industrial Crops and Products, 93, 139-141 (décembre 2016).
4. Bideau, B., Saini, S., Bras, J., Loranger, E., B., Daneault, C. «*Mechanicals and antibacterial properties of a nanocellulose-polypyrrole composite*», Material Science & Engineering: Part C, 69, 977-984 (décembre 2016).
5. Bideau, B., Cherpozat, L., Loranger, E., B., Daneault, C. «*Oxidizer influence on organic flexible conductive composite properties*» Society for the Advancement of Material and Process Engineering Journal, (mai 2016).
6. Bideau, B., Saini, S., Loranger, É., Bras, J., Daneault, C., «*Élaboration d'un bio-nanocomposite antibactérien à partir de polypyrrole*», Note de recherche du CRMR, 2:2, février 2015.

Communications reliées à la thèse

1. Bideau, B., Bras, J., Loranger, É., Daneault, C., «*Étude des propriétés barrières et antioxydantes d'un composite cellulose-polypyrrole dans une optique d'emballage alimentaire* » Présentation orale, Colloque annuel du CRMR, Abitibi-Témiscamingue, Canada, 2 juin 2016. (Meilleure présentation orale)
2. Bideau, B., Cherpozat, L., Loranger, E., B., Daneault, C. «*Oxidizer influence on organic flexible conductive composite properties*» Présentation orale, SAMPE Long Beach 2016, Long Beach, États Unis, 23 au 26 mai 2016.

3. Bideau, B., Bras, J., Loranger, É., Daneault, C., «Protection alimentaire, un enjeu pour tous: Application d'un biocomposite comme emballage actif» Affiche, Concours d'affiches des études de cycles supérieurs UQTR 2015, mars 2016. (1^{er} Prix SGML)
4. Bideau, B., Adoui, N., Bras, J., Loranger, É., Daneault, C., «Characterization of the barriers properties of nanocelulose composite for food packaging applications» Affiche, 4th EPNOE International Polysaccharide Conférence, Varsovie, Pologne, 18 au 22 octobre 2015.
5. Bideau, B., Saini, S., Bras, J., Loranger, É., Daneault, C., «Synthèse et caractérisation d'un biocomposite aux propriétés antibactériennes » Affiche, Concours d'affiches des études de cycles supérieurs UQTR 2015, mars 2015. (1^{er} Prix SGML et prix Julian Gruda)
6. Bideau, B., Loranger, É., Daneault, C., «Développement un nanocomposite conducteur à base de cellulose» Présentation orale, Colloque multidisciplinaire AGE UQTR, Trois-Rivières, Canada, 12 mars 2015.

Bibliographie

- 1 Naarmann, H., Theophilou, N., 1987. «*New process for the production of metal-like, stable polyacetylene*». Synthetic Metals, Vol. 22, no. 1, p.1-8.
- 2 Tsukamoto, J., Takahashi, A., Kawasaki, K., 1990. «*Structure and Electrical Properties of Polyacetylene Yielding a Conductivity of 105 S/cm*». Journal of Applied Physics, Vol. 29, p.125-130.
- 3 Luong, N.D., Korhonen, J., Soininen, T., Ruokolainen, J. 2012, «*Processable polyaniline suspensions through in situ polymerization onto nanocellulose*», European Polymer Journal, Vol. 49, p. 335–344
- 4 Hu, W. L., Chen, S., Yang, Z., Liu, L., et Wang, H. 2011, «*Flexible electrically conductive nanocomposite membrane based on bacterial cellulose and polyaniline*». Journal of Physical Chemistry B, Vol. 26, p. 8453–8457.
- 5 Bowman, D., Mattes, B-R. 2005, «*Conductive fibre prepared from ultra-high molecular weight polyaniline for smart fabric and interactive textile applications*». Synthetic Metals, Vol. 154, no. 1–3, p. 29-32.
- 6 Lee, B.H., Kim, H.J., Yang, H.S. 2012, «*Polymerization of aniline on bacterial cellulose and characterization of bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite films*», Journal of Current Applied Physics, Vol. 12, p. 75-80.
- 7 Müller, D., Rambo, C. R., Recouvreux, D.O.S., Porto, L.M., Barra, G.M.O. 2011, «*Chemical in situ polymerization of polypyrrole on bacterial cellulose nanofibers*», Synthetic Metals, Vol. 161, p. 106-111.
- 8 Nyström, G., Mihranyan, A., Razaq, A., Lindström, T., Nyholm, L., Strømme, M. 2010, «*A nanocellulose polypyrrole composite based on microfibrillated cellulose from wood*». Journal Physical of Chemistry B, Vol. 114, p. 4178-4182.

-
- 9 Crispin, X., Jakobsson, F.L.E., Crispin, A., M. Grim, P.C., Andersson, P., Volodin, A., van Haesendonck, C., Van der Auweraer, M., Salaneck, W.R., Berggren, M. 2006, « *The Origin of the High Conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–Poly(styrenesulfonate) (PEDOT–PSS) Plastic Electrodes*», Chemistry of Materials. Vol. 18, no. 18, p. 4354-4360.
 - 10 Jin, S., Cong, S., Xue, G., Xiong, H., Mansdorf, B., Cheng, S.Z.D. 2002, «*Anisotropic polythiophene films with high conductivity and good mechanical properties via a new electrochemical synthesis*», Advanced Materials. Vol. 14, no. 20, p. 1492-1496.
 - 11 Joo, J., Lee, J.K., Lee, S.Y., Jang, K.S. 2000, «*Physical characterization of electrochemically and chemically synthesized polypyrrole*», Macromolecules, Vol. 33, no. 14, p. 5131-5136.
 - 12 Krings, L.H.M., Havinga, E.E., Donkers, J.J.T.M., Vork, F.T.A. 1993, «*The application of polypyrrole as counter electrode in electrolytic capacitors*», Synthetic Metals, Vol. 54, no. 1-3, p. 453-460.
 - 13 Leroux, J. 2007. «*Amélioration de la qualité de la pâte désencrée par l'oxydation au TEMPO* », Mémoire de maîtrise en sciences de l'environnement, Université du Québec à Trois-Rivières.
 - 14 Rouleau, D. 2004. «L'industrie des pâtes et papiers au Québec, un bilan». Les papetières du Québec, Mars/Avril: 8-12.
 - 15 Loranger, E., Paquin, M., Daneault, C., Chabot, B. 2011, «*Comparative study of sonochemical effects in an ultrasonic bath and in a large-scale flow-through sonoreactor*», Chemical Engineering Journal, Vol. 178, p. 359-365.
 - 16 Mishra, S., Thiree, J., Manent, A-S., Chabot, B., Daneault, C. 2011, «*Ultrasound-Catalyzed TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose for the Production of Nanocellulose Effect of Process Variables*», BioResources, Vol. 6, no. 1, p. 121-143.

-
- 17 Loranger, E., Piché, A-O., Daneault, C. 2012, «*Influence of High Shear Dispersion on the Production of Cellulose Nanofibers by Ultrasound-Assisted TEMPO-Oxidation of Kraft Pulp*», Nanomaterials, Vol. 2, no. 3, p. 286-297.
 - 18 McCrank, J. 2009, «*Les applications de la nanotechnologie dans le secteur forestier*». Ressource naturelles Canada. [En ligne]. Adresse URL : http://dsp-psd.tpsgc.gc.ca/collection_2009/nrcan/Fo4-27-2009F.pdf
 - 19 Benkaddour, A., Jradi, K., Robert, S., Daneault, C. 2012, « *Study of the Effect of Grafting Method on Surface Polarity of Tempo-Oxidized Nanocellulose Using Polycaprolactone as the Modifying Compound: Esterification versus Click-Chemistry*», Journal of Materials Science, Vol. 47, no. 8, p. 3752-3762.
 - 20 Fontanille, M., Gnanou, Y., 2002, « *Chimie et physico-chimie des Polymères* », éditeur Dunod, 3^e édition, Chap. 1, p. 1-20.
 - 21 Et Taouil, 2011, «*Effets des ultrasons haute fréquence sur l'électrosynthèse des polymères conducteurs*», Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté à Besançon.
 - 22 Pras, O. 2011, «*Utilisation de cellulose pour l'élaboration de matériaux photoluminescents ou conducteurs*», Thèse de doctorat, Université de Grenoble.
 - 23 Bideau, B., 2011 «*Elaboration d'un composite conducteur à base de NFC et PPy*» Mémoire de maîtrise en sciences et génies des matériaux lignocellulosique. Université du Québec à Trois-Rivières.
 - 24 Fontanille, M., Gnanou, Y., 2002, « *Chimie et physico-chimie des Polymères* », éditeur Dunod, 3^e édition, Chap. 17, p. 546-555.
 - 25 Weiss, P. 2009-2010, «*Chimie des polymères*», Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, p. 6.

-
- 26 Arshak, K., Velusamy, V., Korostynska, O., Oliwa-Stasiak, K., Adley, C. 2009, «*Conducting Polymers and Their Applications to Biosensors: Emphasizing on Foodborne Pathogen Detection*», IEEE sensors journal, Vol. 9, no. 12, p. 1942-1952.
- 27 Das, T.K., Prusty, S. 2012, «*Review on Conducting Polymers and Their Applications*», Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vol. 51, p. 1487-1500.
- 28 Balint, R., Cassidy, N.J., Cartmell, S.H. 2014, «*Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering*», Acta biomaterialia, Vol. 10, p. 2341-2353.
- 29 Park, C.S. Lee, C., Kwon, O.S. 2016, «*Conducting Polymer Based Nanobiosensors*», Polymers, Vol. 8, p. 249-267.
- 30 Ates, M., Karazehir, T., Sezia Sarac, A. 2012, «*conducting polymers and their applications*», Current physical chemistry, Vol. 2, p. 224-240.
- 31 Angeli, A., Alessandri L. 1916, «*Pyrrole black*», Preliminary note I. Gazzetta Chimica Italiana, Vol. 46, p. 283-300.
- 32 Dall'Olio, A., Dascola, Y., Varacca, V. et Bocchi, V. 1968, Comptes Rendus de l'académie des sciences, C267, p. 433.
- 33 Zhou, C., Kumar, S. 2005, «*Functionalized single wall carbon nanotubes treated with pyrrole for electrochemical supercapacitor membranes*», Chemistry of Materials, Vol. 17, no. 8, p. 1997-2002.
- 34 Wu, Q.F., He, K.X., Mi, H.Y., Zhang, X.G. 2007, «*Electrochemical capacitance of polypyrrole nanowire prepared by using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as soft template*», Materials Chemistry and Physics, Vol. 101, no. 2-3, p. 367-371.

-
- 35 Crawford, G.p, 2005 «*Flexible flat panel displays*», éditeur John Wiley & sons, ltd, 2^e édition, Chap. 8, p. 151-152.
- 36 Baeyer, A., Emmerling, A. 1870, *Chemische Berichte*, Vol. 3, p. 514–517.
- 37 Peter, K., Vollhardt, C., Schore, N.E. 2004, «*Traité de chimie organique*», édition 4, Chap. 25, p. 1112.
- 38 Metzger, J. «*Hétérocycles*», Encyclopedia universalis, [En ligne]. Adresse URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/heterocycles/> vu le 13/02/2014
- 39 Clayden, J., Greeves, N., Warren, S. 2012, «*Pyrrole*», Organic chemistry, edition 2, p. 733.
- 40 Kazuyoshi, T., Tokushige, S., Michio, T. 1989, «*Theoretical study of polymerization of pyrrole*», Synthetic Metals, Vol. 30, no. 3, p. 271.
- 41 Saville, P. 2005, «*Polypyrrole Formation and use*», Technical Memorandum, p. 4-5.
- 42 Harkins, W. D., Amer, J. 1947, «*A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization*», Journal of Chemical Society, Vol. 69, p. 1428-1444.
- 43 Aldissi, M., 1989, «*Advances in inherently conducting polymers*», Makromolekulare Chemie, Makromolekulare Symposia, Vol. 24, no. 1, p. 1-20.
- 44 Diaz, A.F., Bargon, J. 1985, «*Electrochemical Synthesis of conducting polymers*», Handbook of conducting polymers, edition T.A.Skotheim, Vol. 1, p. 81.
- 45 Niladri, B., Arjun, M., Shivani, B.M. 2012, «*High efficient removal of chromium (VI) using glycine doped polypyrrole adsorbent from aqueous solution*», Chemical Engineering Journal, Vol.198-199, p. 536-546.

-
- 46 Huang, Y., Li, H., Wang, Z., Zhu, M., Pei, Z., Xue, Q. 2016, «*Nanostructure Polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor*», Nano Energy, Vol. 22, p. 422-438.
- 47 Planche, M. F., 1994, «*Etudes des mécanismes de vieillissement du polymère conducteur polypyrrole et améliorations possibles* », Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier à Grenoble, p. 11-15.
- 48 Maksymiuk, K. 2006; «*Chemical reactivity of polypyrrole and its relevance to polypyrrole based electrochemical sensors*», Electroanalysis, Vol. 18, no. 16, p. 1537-1551.
- 49 Qian, T., Yu, C., 2014, «*Au nanoparticles decorated polypyrrole/reduced graphene oxide hybrid sheets for ultrasensitive dopamine detection*», Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 193, p. 759-763.
- 50 Ullah, H., Ha, C-S. 2016, «*In situ prepared polypyrrole-Ag nanocomposites: optical properties and morphology*», Journal of materials Science, Vol. 51, p. 7536-7544.
- 51 Bober, P., Liu, J., Mikkonen, K. S., Ihalainen, P., Pesonen, M., Plumed-Ferrer, C., von Wright, A., Lindfors, T., Xu, C., Latonen, R. M. 2014, «*Biocomposites of nanofibrillated cellulose, polypyrrole, and silver nanoparticles with electroconductive and antimicrobial properties*», Biomacromolecules, Vol. 15, p. 3655-3663.
- 52 Katz, S.A., Salem, H. 1993, «*The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: a review*», Journal of Applied Toxicology, Vol. 13, no. 3. p. 217-224.
- 53 Ramanavičius, A., Mostovojus, V., Kaušaitė, A., Lapėnaitė, I., Finkelšteinas, A. 2006, «*Chemical oxidative synthesis of polypyrrole particles and functionalization by proteins*», Biologija, no. 3, p. 43-46.

-
- 54 Shinde, S.S., Girish S.G., Deepak P.D., Supriya B.J., Chandrakant D.L. 2014, «*Morphological modulation of polypyrrole thin films through oxidizing agents and their concurrent effect on supercapacitor performance*», Electrochimica Acta, Vol. 119, p. 1-10.
- 55 Wang, J., Xu, Y., Chen, X., Du, X., Li, X. 2007, «*Effect of Doping Ions on Electrochemical Capacitance Properties of Polypyrrole Films*», Acta Physico-Chimica Sinica, Vol. 23, no. 3, p. 299-304.
- 56 Armes, S.P. 1987, «*Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron (iii) chloride in aqueous solution*», Synthetic Metals, Vol. 20, no. 3, p. 365-371.
- 57 Jradi, K., Bideau, B., Chabot, B., Daneault, C. 2013, «*Characterization of conductive composite films based on TEMPO-oxidized cellulose nanofibers and polypyrrole*», Journal of materials science, Vol. 47, no. 8, p. 3752-3762.
- 58 Rapi, S., Bocchi, V., Gardini, G. P., 1988, «*Conducting polypyrrole by chemical synthesis in water*», Synthetic Metals, Vol. 24, no. 3, p. 217-221.
- 59 Zhang, H., Wang, J., Shana, Q., Wang, Z., Wang, S. 2013, «*Tunable electrode morphology used for high performance supercapacitor: Polypyrrole nanomaterials as model materials*», Electrochimica Acta, Vol. 90, p. 535-541.
- 60 Ansari, R. 2006, «*Polypyrrole conducting electroactive polymers: synthesis and stability studies*», E-Journal of Chemistry, Vol. 3, no. 4, p. 186-201.
- 61 Street, G., Clarke, T., Geiss, R., Lee, V., Nazzari, A., Pfluger, P., Scott, J. 1983, «*Characterization of polypyrrole*», Journal de physique, Vol. 44, no. 6, p. 599-600.
- 62 Thiéblemont, J.C., Brun, A., Marty, J., Planche, M.F. 1995, «*Thermal analysis of polypyrrole oxidation in air*», Polymer, Vol. 36, no. 8, p. 1605-1610.

-
- 63 Kilmartin, P.A. 2010, «*Antioxidant Plastics based upon Conducting Polymers*», Chemistry in New Zealand, p. 101-105.
- 64 Zare, E.N., Lakouraj, M.M., Mohseni, M. 2014, «*Biodegradable polypyrrole/dextrin conductive nanocomposite*», Synthetic Metals, Vol. 187, p. 9-16.
- 65 Cabuk, M., Alan, Y., Yavuz, M., Unal, H.I., 2014, «Synthesis, characterization and antimicrobial activity of biodegradable conducting polypyrrole-graft-chitosan copolymer», Applied Surface Science, Vol. 318, p. 168–175.
- 66 Da Silva Jr., F.A.G, Quieroz, J.C., Macedo, E.R., Fernandes, A.W.C., Freire, N.B., Da Costa, M.M., De Oliveira, H.P. 2016, «*Antibacterial behavior of polypyrrole: The influence of morphology and additives incorporation*», Materials Science and Engineering C, Vol. 62, p. 317-322.
- 67 Ateh, D.D., Vadgama, P., Navsaria, H.A. 2006, «*Culture of human keratinocytes on polypyrrole-based conducting polymers*», Tissue Engineering, Vol. 12, no. 4, p. 645-655.
- 68 Jiang, X., Marois, Y., Traore, A., Tessier, D., Dao, L.H., Guidoin, R., Zhang, Z. 2002, «*Tissue reaction to polypyrrole-coated polyester fabrics: an in vivo study in rats*», Tissue Engineering, Vol. 8, p. 635-47.
- 69 Vaitkuvienė, A., Kaseta, V. 2013, «*Evaluation of cytotoxicity of polypyrrole nanoparticles synthesized by oxidative polymerization*», Journal of Hazardous Materials, Vol. 250-251, p. 167-174.
- 70 Gilmore, K.J., Kita, M., Han, Y., Gelmi, A., Higgins, M.J., Moulton, S.E., Clark, G.M. 2009, Biomaterials, Vol. 30, p. 5292-5304.
- 71 Wang, X., Gu, X., Yuan, C., Chen, S., Zhang, P., Zhang, T., Yao, J., Chen, F., Chen, G. 2004, «*Evaluation of biocompatibility of polypyrrole in vitro and in vivo*», Journal of Biomedical Materials Research Part A, Vol. 68, no. 3, p. 411-422.

-
- 72 Ramasamy, R.P., Veeraraghan, B., Haran, B., Popov, B.N. 2003, «*Electrochemical characterization of a polypyrrole/Co_{0.2}CrO_x composite as a cathode material for lithium ion batteries*», Journal of Power Sources, Vol. 124, no. 1, p. 197-203.
- 73 Dalmolin, C., Biaggio, S.R., Rocha-Filho, R.C., Bocchi, N. 2010, «*Reticulated vitreous carbon/polypyrrole composites as electrodes for lithium batteries: preparation, electrochemical characterization and charge–discharge performance*», Synthetic Metals, Vol. 160, no. 1-2, p. 173-179.
- 74 Beidaghi, M., Wang, C.L. 2001, «*Micro-supercapacitors based on three dimensional interdigital polypyrrole/C-MEMS electrodes*», Electrochimica Acta, Vol. 56, no. 25, p. 9508-9514.
- 75 Sharma, R.K., Karakoti, A., Seal, S., Zhai, L. 2010, «*Multiwall carbon nanotube-poly(4-styrenesulfonic acid) supported polypyrrole/manganese oxide nanocomposites for high performance electrochemical electrodes*», Journal of Power Sources, Vol. 195, no. 4, p. 1256-1262.
- 76 Laith, A-M., Henry, D., Tranb, Wojtek, W., Richard, B., Kanerb, Kourosh, K. 2010, «*Polypyrrole nanofiber surface acoustic wave gas sensors*», Sensors and Actuators B-Chemical, Vol. 134, no. 2, p. 826-831.
- 77 Adeloju, S.B., Show, S.J., Wallace, G.G. 1993, «*Polypyrrole-based potentiometric biosensor for urea, Part 1. Incorporation of urease*», Analytica Chimica Acta, Vol. 281, no. 3, p. 621-627.
- 78 Mirmohseni, A., Price, W.E., Wallace, G.G., Zhao, H. 1993, «*Adaptive membrane systems based on conductive electroactive polymers*», Journal of Intelligent Material Systems and Structures, Vol. 4, no. 1, p.43-49.
- 79 Cucchi, I., Boschi, A., Arosio, C., Bertini, F. et Freddi, G. 2009, «*Bio-based conductive composites: Preparation and properties of polypyrrole (PPy)-coated silk fabrics*», Synthetic Metals, Vol. 159, no. 3-4, p. 246-253.

-
- 80 Jarrar, H. 2011, « *Bioélectrodes enzymatiques pour des applications en biocapteurs et en biopiles* », Thèse de doctorat, École nationale supérieure de chimie de Montpellier, p. 51-85.
- 81 Armadaa, M.P.G., Losada, J., Cuadrado, I., Alonso, B., González, B., Ramirez-Oliva, E., Casado, C.M 2003, « *Electrodes modified with a siloxane copolymer containing interacting ferrocenes for determination of hydrogen peroxide and glucose*», Sensors and actuators B: Chemical, Vol. 88, p. 190-197.
- 82 Ulubay, S., Dursun, Z. 2010, «*Cu nanoparticles incorporated polypyrrole modified GCE for sensitive simultaneous determination of dopamine and uric acid*», Talanta, Vol. 80, no. 3, p. 1461-1466.
- 83 Rahman, M. 2013 [En ligne]. «*A la conquête du muscle artificiel*», Adresse URL : <http://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/a-la-conquete-du-muscle-artificiel-16104/>
- 84 Yang, Y., Li, S., Yang, W., Yuan, W., Xu, J., Jiang, Y. 2014, « *In situ polymerization deposition of porous conducting polymer on reduced graphene oxide for gassensor*», ACS Applied Materials and Interfaces, Vol. 6, p. 13807–13814.
- 85 Akbarinejad, A., Ghoorchian, A., Kamalabadi, M., Alizadeh N. 2016, «*Electrospun soluble conductive polypyrrole nanoparticles for fabrication of highly selective n-butylamine gas sensor*», Sensors and actuators B: Chemical, Vol. 236, p. 99-108.
- 86 Hassan, H.S., Kashyout, A.B., Morsi, I., Nasser, A.A.A, Abuklill, H. 2015, «*Development of polypyrrole coated copper nanowires for gas sensor application*», Sensing and Bio-sensing research, Vol. 5, p. 50-54.
- 87 Ballav, N., Maity, A. 2012, «*High efficient removal of chromium(VI) using glycine doped polypyrrole adsorbent from aqueous solution*», Chemical Engineering Journal, Vol. 191-192, p. 536-546.

-
- 88 Zhang, Z.J., Zhao, J-W., Chou, S-L., Liu, H.K., Ozawa, K., Li, H-J. 2013, «*Polypyrrole-coated alpha-LiFeO₂ nanocomposite with enhanced electrochemical properties for lithium-ion batteries*», Electrochimica Acta, Vol. 108, p. 820-826.
- 89 Ma, G., Wen, Z., Jin, J., Wu, M., Wu, X., Zhang, J. 2014, «*Enhanced cycle performance of Li-S battery with a polypyrrole functional interlayer*», Journal of Power Sources, Vol. 267, p. 542–546.
- 90 Su, C., Wang, L., Xu, H., Zhang, C. 2013, «*Synthesis of a new derivative of polypyrrole ferrocene content and performance as cathode material for Li-ion batteries*», Electrochimica Acta, Vol. 104, p. 302-307.
- 91 Morikita, T., Yamamoto, T. 2001, «*Electrochemical determination of diffusion coefficient of (-conjugated polymers containing ferrocene unit)* », Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 637, p. 809.
- 92 Besenhard, J.O., Yang, J., Winter, M. 1997, «*Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries?*», Journal of Power Sources, Vol. 68, p. 87.
- 93 Guo, Z.P., Wang, J.Z., Liu, H.K., Dou, S.X. 2005, «*Study of silicon/polypyrrole composite as anode materials for Li-ion batteries*», Journal of Power Sources, Vol. 146, n. 1-2, p. 448–451.
- 94 Li, Y.N., Qin, Q.Z. 2005, «*Nanocrystalline transition metal ferrite thin films prepared by an electrochemical route for Li-ion batteries*», Journal of Power Sources, Vol. 142, n. 1-2, p. 292-297.
- 95 Xu, H., Yunpo, W., Duan, L., Wang, L., Yang, J., Qian, Y. 2014, «*Preparation of polypyrrole-coated CuFe₂O₄ and their improved electrochemical performance as lithium-ion anodes*», Journal of Energy Chemistry, Vol. 23, n. 3, p. 354-357.
- 96 Aravindan, N., Sangaranarayanan, M.V. 2016, «*Influence of solvent composition on the anti-corrosion performance of copper-polypyrrole (Cu-PPy) coated 304 stainless steel*», Progress in organic coatings, Vol. 95, p. 38-45.

-
- 97 Biallozor, S., Kupniewska, A. 2005, « *Conducting polymers electrodeposited on active metals*», Synthetic metals, Vol. 155, no. 3, p. 443-449.
- 98 Rojas, J., Bedoya M., Ciro, Y. 2015, « *Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends*», édition Intech, Chap. 8, p. 283.
- 99 Roumani, M. 2004, «*Modification chimique de surface de cristaux de cellulose : Oxydation au TEMPO et couplage des amines*». Thèse de doctorat en Chimie-Physique moléculaire et structurale. Université Joseph Fournier à Grenoble.
- 100 Andresen, M., Johansson, L.S., Tanem, B.S., Stenius, P. 2006, «*Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose*», Cellulose, Vol. 13, no. 6, p. 665-677.
- 101 John, M.J., Thomas, S. 2008, «*Biofibres and biocomposites*», Carbohydrate Polymers, Vol. 71, no. 3, p. 343-364.
- 102 Bras, J. 2010. « Bomatériaux, l'avenir se joue à grenoble ». [En ligne]. Adresse URL : <http://cerig.efpg.inpg.fr/Note/2010/biomateriau.htm> vu le 04/02/2014
- 103 Hua, Y., Laleg, M., Owston, T. 2011, «*Cellulose Nanofilaments and Method to Produce Same*», U.S. Patent No. 2011/0277947 A1. Washington, DC: U.S.
- 104 Hua, X., Laleg, M., Miles, K., Amiri, R., Ettaleb, L., Dorris, G. 2013, «*High Aspect Cellulose Nanofilaments and Method for Their Production*», U.S. Patent No. 2013/0017394 A1. Washington, DC: U.S.
- 105 Andresen, M., Johansson, L.S., Tanem, B.S., Stenius, P., 2006, «*Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose*», Cellulose, Vol. 13, no. 6, p. 665-677.
- 106 Herrick, F.W., Casebier, R.L., Hamilton, J.K., Sandberg, K.R. 1983, «*Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility*», Journal of Applied Polymere Science: Appl.Polym. Symp., Vol. 37, p. 797-813.

-
- 107 Turbak, A.F., Snyder, F.W., Sandberg, K.R., 1983, «*Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential*», *Journal of Applied Polymere Science: Appl.Polym. Symp.*, Vol. 37, p. 815-827.
- 108 Zhang, J., Song, H., Lin, L., Zhuang, J., Pang, C., Liu, S. 2012, «*Microfibrillated cellulose from bamboo pulp and its properties*», *Biomass and bioenergy*, Vol. 39, p. 78-83.
- 109 Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A., 2010, «*Cellulosic Bionanocomposite: Review of Preparation, Properties and Applications*», *Polymers*, Vol. 2, p. 728-765.
- 110 Habibi, Y. 2014, «*Key Advances in the Chemical Modification of Nanocellulose*». *The Royal Society of Chemistry*, Vol. 43, p. 1519-1542.
- 111 Yu, H., Qin, Z., Liang, B., Liu, N., Zhou, Z., Chen, L. 2013, «*Facile Extraction of Thermally Stable Cellulose Nanocrystals with a High Yield of 93% Through Hydrochloric and Hydrolysis under Hydrothermal Conditions*», *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, p. 3938-3944.
- 112 Camarero Espinosa, S., Kuhnt, T., Foster, E. J., Weder, C. 2013, «*Isolation of Thermally Stable Cellulose Nanocrystals by Phosphoric Acid Hydrolysis*», *Biomacromolecules*, Vol. 14, no. 4, p. 1223 – 1230.
- 113 Dufresne, A., Thomas, S., Potha, L.A. 2013, «*Biopolymer Nanocomposites: Processing, Properties, and Applications*», éditeur John Wiley & sons, ltd, 2^e édition, Chap. 14, p. 303-316.
- 114 Zhang, J., Elder, T.J., Pu, Y., Ragauskas, A.J. 2007, «*Facile synthesis of spherical nanoparticles*», *Carbohydrate Polymers*, Vol. 69, p. 607-611.
- 115 Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai A. 2007, «*Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose*», *Biomacromolecules*, Vol. 8, no. 8, p. 2485-2490.

-
- 116 Jiang, F., Hsieh, Y. 2013, «*Chemically and Mechanically Isolated Nanocellulose and Their Self-Assembled Structures*», Carbohydrate Polymers, Vol. 95, p. 32-40
- 117 Kalia, S., Boufi, S., Celli, A., Kango, S. 2014, «*Nanofibrillated Cellulose: Surface Modification and Potential Applications*», Colloid and Polymer Science, Vol. 292, p. 5-31.
- 118 Johnson, R.K, 2010, «*Tempo-oxidized nanocelluloses: surface modification and use as additives in Cellulosic nanocomposites*», Thèse de doctorat, Université de Virginie, à Blacksburg.
- 119 Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J., Vignon, M., Isogai, A. 2006. «*Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose*», Biomacromolecules, Vol. 7, no. 6, p. 1687-1691.
- 120 Valentin, B., Perera, D. 2013, «*Production de cellulose bactérienne pure*», [En ligne]. Adresse URL : <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2013/cellulose-bacterienne-pure.htm>.
- 121 Moon, R. J., Martini, A., Naira, J., Simonsen, J., Youngblood, J. 2011, «*Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites*», Chemical Society Reviews, Vol. 40, p. 3941-3994.
- 122 Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A., Sain, M. 2008, «*Cellulosic nanocomposites*», Bioresources, Vol. 3, no. 3, p. 929-980.
- 123 Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., Bras, J. 2012, «*Microfibrillated Cellulose – Its Barrier Properties and applications in Cellulosic Materials: A Review*», Carbohydrate Polymers, Vol. 90, p. 735-764.
- 124 Chaker, A., Mutjé, P., Vilar, M.R., Boufi, S. 2014, «*Agriculture crop residues as a source for the production of nanofibrillated cellulose with low energy demand*», Cellulose, Vol. 21, no. 6, p. 4247–59.

-
- 125 Nakagaito, A.N., Yano, H. 2004, « *The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites* », Applied physics A, Vol. 78, no. 4, p. 547-552.
- 126 Chakraborty, A., Sain, M., Kortschot, M. 2005, « *Cellulose microfibrils : A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing* », Holzforschung, Vol. 59, no. 1, p. 102-107.
- 127 Jacquet, N., Vanderghem, C., Blecker, C., Paquot, M. 2010, « *La steam explosion : application en tant que prétraitement de la matière lignocellulosique* », Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement, Vol. 14, no. 2, p. 561-566.
- 128 Abdul Khalil, H.P.S., Bhat, A.H., Ireana Yusra, A.F. 2012, « *Green composites from sustainable cellulose nanofibrils : A review* », Carbohydrate polymers, Vol. 87, p. 963-979.
- 129 Zheng, H. 2014, « *Production of fibrillated cellulose materials—effects of pretreatments and refining strategy on pulp properties* », Mémoire de maîtrise à Aalto University, p. 74.
- 130 Anderson, S.R., Esposito, D., Gillete, W., Zhu, J.Y., Baxa, U., McNeil, S.E. 2014, « *Enzymatic preparation of nanocrystalline and microcrystalline cellulose* », Tappi Journal, Vol. 13, no. 5, p. 35-42.
- 131 Satyamurthy, P., Jain, P., Balasubramanya, R.H., Vigneshwaran, N. 2011, « *Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibres by controlled microbial hydrolysis* », Carbohydrate Polymers, Vol. 83, no. 1, p. 122–9.
- 132 Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Kimura, S., Fukuzumi, H., Heux, L., Isogai, A. 2009, « *Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions* », Biomacromolecules, Vol. 10, no. 7, p. 1992-1996.

-
- 133 Isogai, A., Saito, T., Fukuzumi H. 2011, «*TEMPO-oxidized cellulose nanofibers*», Nanoscale, Vol. 3, no. 1, p. 71–85.
- 134 Rodrigue, J., 2008. «*Oxydation de matériel lignocellulosique par le système NaOCl/NiO(OH)*», Mémoire de maîtrise en sciences des pâtes et papiers. Université du Québec à Trois-Rivières.
- 135 Bragd, P.L., Besemer, A.C., Van Bekkum, H., 2000, «*Bromide-free TEMPO-mediated oxidation of primary alcohol groups in starch and methyl α -D-glucopyranoside*», Carbohydrate Research, Vol. 328, no. 3, p. 355-363.
- 136 Kitaoka, T., Isogai, A., Onabe, F., 1999. «*Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation*», Nordic Pulp Paper Research Journal, Vol. 15, no. 3, p. 177-182.
- 137 Law, K., Daneault, C., Guimond, R., 2008, «*TEMPO-mediated oxidation of sortwood thermomechanical pulp long fibres*», Cellulose Chemistry Technology, Vol. 32, no. 3, p.31-36.
- 138 Paquin, M., Loranger, E., Hannaux, V., Chabot, B., Daneault, C. 2013, «*The Use of Weessler Method for Scale-Up a Kraft Pulp Oxidation by TEMPO-Mediated System from a Batch Mode to a Continuous Flow-Through Sonoreactor*», Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 20, no. 1, p. 103-108.
- 139 Mishra, S., Manent, A-S., Chabot, B., Daneault, C. 2012, «*Production of nanocellulose from native cellulose various options utilizing ultrasound*», BioResources, Vol. 7, no. 1, p. 422-436.
- 140 Qin, Z. Y., Tong, G, L., Chin, Y. C. F., Zhou, J. C. 2011, «*Preparation of ultrasonic-assisted high carboxylate content cellulose nanocrystals by TEMPO oxidation* », BioResources, Vol. 6, no. 2, p. 1136-1146.

-
- 141 Brown Jr, R.M., Willison, J.H., Richardson, C.L. 1976 « *Cellulose biosynthesis in Acetobacter xylinum: visualization of the site of synthesis and direct measurement of the in vivo process*», Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Vol. 73, no. 12, p. 4565-4569.
- 142 Skinner, P.O, Cannon, R.E. 2000, «*Acetobacter xylinum: An Inquiry into Cellulose Biosynthesis*», The American Biology Teacher, Vol. 62, no. 6, p. 442-444.
- 143 Einfeldt, L., Klemm, D. 1997, «*The Control of Cellulose Biosynthesis by Acetobacter Xylinum in View of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution Part I: Change of Molecular Weight of Bacterial Cellulose by Simple Variation of Culture Conditions 1*», Journal of Carbohydrate Chemistry, Vol. 16, no. 4-5, p. 635-646.
- 144 Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., Bohn, A. 2005, «*Cellulose : Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material*», Angewandte Chemie International Edition in English, Vol. 44, no. 22, p. 3358-3393.
- 145 Kumar, V., Bollstro, R., Yang, A., Chen, Q., Chen, X., Salminen, P. Bousfield, D., Toivakka, M. 2014, «*Comparison of nano- and microfibrillated cellulose films*», Cellulose, Vol. 21, p. 3443-3456.
- 146 Besbes, I., Alila, S., Boufi, S. 2011, «*Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content*», Carbohydrate Polymers, Vol. 84, no. 3, p. 975-983.
- 147 Cellulforce, [En ligne]. Adresse URL :
<http://www.cellulforce.com/fr/produits/proprietes-de-base/#anchor16> vu le
11/02/2017
- 148 Sjöstedt, A. 2014 «*Preparation and characterization of nanoporous cellulose fibres and their use in new material concepts*», Thèse de doctorat, KTH Royal Institute of Technology, à Stockholm.

-
- 149 Nair, S.S., Zhu, J.Y., Deng, Y., Ragauskas, A.J. 2014, «*High performance green barriers based on nanocellulose*», Sustainable chemical processes, Vol. 2, p. 23-30.
- 150 Belbekhouche, S., Bras, J., Siqueira, G., Chappey, C., Lebrun, L., Khelifi, B., Marais, S., Dufresne, A. 2011, «*Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films*», Carbohydrate Polymers, Vol. 83, no. 4, p. 1740–1748.
- 151 Celluforce, [En ligne]. Adresse URL : http://www.celluforce.com/fr/produit_applications.php vu le 06/02/2014
- 152 Ben Hamou, K., 2016, «*Extraction de nanofibrilles de cellulose à structure et propriétés contrôlées : caractérisation, propriétés rhéologiques et application nanocomposites*», Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, à Grenoble.
- 153 Fernandes, E.M., Pires, R.A., Mano, J.F., Reis, R.L. 2013, «*Bionanocomposites from lignocellulosic resources: Properties, applications and future trends for their use in the biomedical field*», progress in polymer science, Vol. 38, no. 10-11, p.1415-1441.
- 154 El-Saied, H., Basta, A.H., Gobran, R.H. 2004, «*Research progress in friendly environmental technology for the production of cellulose products (bacterial cellulose and its application)*», Polymer-Plastics Technology, Vol. 43, no.3, p. 797-820.
- 155 Shatkin, J.A., Wegner, T.H., Bilek, E.M., Cowie, J. 2014, «Market projections of cellulose nanomaterial-enabled products – Part 1: Applications», TAPPI journal, Vol. 13, no. 5, p.9-16.
- 156 Descoteaux, F. 30/01/2014, «*La nanocellulose au service de la criminalistique*», Le Nouvelliste, p. 19.
- 157 Kamel, S. 2007, «*Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review*», Express Polymer Letters, Vol. 1, no. 9, p. 546-575.

-
- 158 Eichhorn, S., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N., Capadona, J., Rowan, S., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S. 2010, «*Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites*», Journal of Materials Science, Vol. 45, p.1-33.
- 159 Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., Yano, N., Nogi, M. 2005, «*Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers*», Applied Physics A, Vol. 81, no. 6, p. 1109-1112.
- 160 Yano, H., Sugiyama, J., Nakagaito, A.N., Nogi, M., Matsuura, T., Hikita, M., Handa, K. 2005, «*Optically transparent composites reinforced with network of bacterial nanofibers*», Advanced Materials, Vol. 17, no. 2, p. 153-155.
- 161 Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y., Isogai, A. 2009, «*Transparent and High gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation*», Biomacromolecules, Vol. 10, no. 1, p. 163-165.
- 162 Azizi Samir, M.A.S., Alloin, F., Dufresne, A. 2005, «*Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field*», Biomacromolecules, Vol. 6, no. 2, p. 612–626.
- 163 Agarwal, M., Lvov, Y., Varahramyan, K., 2006, «*Conductive wood microfibrils for smart paper through layer-by-layer nanocoating*», Nanotechnology, Vol. 17, no. 21, p. 5319-5325.
- 164 Entcheva, E., Bien, H., Yin, L.H., Chung, C.Y., Farrell, M., Kostov, Y. 2004, «*Functional cardiac cell constructs on cellulose-based scaffolding*», Biomaterials, Vol. 25, no. 26. p. 5753-5762.
- 165 Martson, M., Viljanto, J., Hurme, T., Laippala, P., Saukko, P. 1999, «*Is cellulose sponge degradable or stable as implantation material? An in vivo subcutaneous study in the rat*», Biomaterials, Vol. 20, no. 21 p. 1989-1995.

-
- 166 Puppi, D., Chiellini, F., Piras, A.M., Chiellini, E. 2010, «*Polymeric materials for bone and cartilage repair*», Progress in Polymer Science, Vol. 35, no. 4. p. 403-440.
- 167 Vasita, R., Katti, D.S. 2006, «*Nanofibers and their applications in tissue engineering*», International Journal of Nanomedicine, Vol. 1, no. 1, p. 15-30.
- 168 Dong, S., Roman, M. 2007, «*Fluorescently Labeled Cellulose nanocrystals for bioimaging applications*», Journal of American Chemical Society, Vol. 129, no. 45, p. 13810-13811.
- 169 Kovacs, T., Naish, V., O'Connor, B., Blaise, C., Gagné, F., Hall, L., Trudeau, V., Martel, P. 2010, «*An ecotoxicological characterization of nanocrystalline cellulose (NCC)*», Nanotoxicology, Vol. 4, no. 3, p. 1-16.
- 170 Harper, B.J., Clendaniel, A., Sinche, F., Way, D., Hughes, M., Schardt, J., Simonsen, J., Stefaniak, A.B., Harper, S.L. 2016, «*Impacts of chemical modification on the toxicity of diverse nanocellulose materials to developing zebrafish*», Cellulose, Vol. 23, no. 3, p. 1763-1775.
- 171 Dugan, J.M., Gough, J.E., Eichhorn, S.J. 2013, «*Bacterial cellulose scaffolds and cellulose nanowhiskers for tissue engineering*», Nanomedicine, Vol. 8, no. 2, p. 287–298.
- 172 Mortensen, A. 2007, «*Concise Encyclopedia of Composite Materials*», Elsevier Science, Second Edition, p. 17.
- 173 Angellier, H. 2005, «*Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications composites* », Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier à Grenoble, p. 39-40.
- 174 Pras, O. 2011, «*Utilisation de cellulose pour l'élaboration de matériaux photoluminescents ou conducteurs*», Thèse de doctorat, Université de Grenoble, p. 8-9.

-
- 175 Sasso, C., Zeno, E., Chaussy, D., Beneventi, D., Belgacem, N., Petit-Conil, M. 2010, «*Highly conducting polypyrrole/cellulose nanocomposite films with enhanced mechanical properties*», Matériaux et génie macromoléculaires Vol. 295, no. 10, p. 934-941.
- 176 Sasso, C., Zeno, E., Chaussy, D., Beneventi, D., Belgacem, N., Petit-Conil, M. 2011, «*Carboxymethylcellulose: A conductivity enhancer and film-forming agent for processable polypyrrole from aqueous medium*», Synthetic Metals Vol. 161, p. 397-403.
- 177 Xu, J., Zhu, L., Bai, Z., Liang, G., Liu, L., Fang, D., Xu, W. 2013, «*Conductive polypyrrole–bacterial cellulose nanocomposite membranes as flexible supercapacitor electrode*», Organic Electronics, Vol.14, no.12, p. 3331-3338.
- 178 Müller, D., Rambo, C.R., Porto, L.M., Barra, G.M.O. 2013, «*Structure and properties of polypyrrole/bacterial cellulose nanocomposites*», Carbohydrate Polymers, Vol. 94, no. 1, p. 655-662.
- 179 Beneventi, D., Alila, S., Boufi, S., Chaussy, D., Nortier, P. 2006, «*Polymerization of pyrrole on cellulose fibres using a FeCl₃ impregnation- pyrrole polymerization sequence*», Cellulose, Vol. 13, p. 725–734.
- 180 Mihranyan, A., Nyholm, L., Alfonso, E., Bennett, G., Strømme, M. 2008, «*A Novel High Specific Surface Area Conducting Paper Material Composed of Polypyrrole and Cladophora Cellulose*», The Journal of Physical Chemistry, Vol. 112, p. 12249-12255.
- 181 Olsson, H., Nyström, G., Strømme, M., Sjödin, M., Nyholm, L. 2011, «*Cycling stability and self-protective properties of a paper-based polypyrrole energy storage device*», Electrochemistry Communications, Vol. 13, no. 8, p. 869-871.
- 182 Lay, M., Méndez, J. A., Delgado-Aguilar, M., Ngun Bun, K., Vilaseca, F. 2016 «*Strong and electrically conductive nanopaper from cellulose nanofibers and polypyrrole*», Carbohydrate polymers, Vol. 152, p. 361-369.

-
- 183 Zhang, D., Zhang, Q., Gao, X., Piao, G. 2013, «*A Nanocellulose Polypyrrole Composite Based on Tunicate Cellulose*», International Journal of Polymer Science, Vol. 2013, p. 1-6.
- 184 Ferraz, N., Strømme, M., Fellstroom, B., Pradhan, S., Nyholm, L., Mihranyan A. 2011, «*In vitro and in vivo toxicity of rinsed and aged nanocellulose–polypyrrole composites You have full text access to this content*», Journal of Biomedical Materials Research Part A, Vol. 100A, no. 8, p. 2128-2138.
- 185 Li, J., Xue-ren, Q., Chena, J., Ding, C., Xian-hui, A. 2010, «*Conductivity decay of cellulose–polypyrrole conductive paper composite prepared by in situ polymerization method*», Carbohydrate Polymers, Vol. 82, no. 2, p. 504-509.
- 186 Carlsson, D.O., Sjödin, M., Nyholm, L., Strømme, M. 2013, «*A Comparative Study of the Effects of Rinsing and Aging of Polypyrrole/Nanocellulose Composites on Their electrochemical Properties*», Journal of physical chemistry B, Vol.117, p. 3900-3910.
- 187 Beck, F., Barsch, U., Michaelis, R. 1993, «*Corrosion of Conducting Polymers in Aqueous media*», Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 351, no. 1-2, p. 169-184.
- 188 Rodríguez, I., Scharifker, B.R., Mostany, J. 2000, «*In Situ FTIR Study of Redox and Overoxidation Processes in Polypyrrole Films*», Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 491, no.1-2, p. 117-125.
- 189 Li, Y., Qian, R. 2000, «*Electrochemical overoxidation of conducting polypyrrole nitrate film in aqueous solutions*», Electrochimica Acta, Vol. 45, no. 11, p. 1727-1731.
- 190 Ghosh, S., Bowmaker, G.A., Cooney, R.P., Seakins, J.M. 1998, «*Infrared and Raman Spectroscopic Studies of the Electrochemical Oxidative Degradation of Polypyrrole*», Synthetic Metals, Vol. 95, no. 1, p. 63-67.

-
- 191 Pud, A.A. 1994, «*Stability and degradation of conducting polymers in electrochemical systems*», Synthetic Metals, Vol. 66, no. 1, p. 1-18.
- 192 Park, D.S., Shim, Y.B., Park, S.M. 1993, «*Degradation of electrochemically prepared polypyrrole in aqueous sulfuric acid*», Journal of The Electrochemical Society, Vol. 140, no. 3, p. 609-614.
- 193 Alumaa, A., Hallik, A., Sammelseg, V., Tamm, J. 2007, «*On the Improvement of Stability of Polypyrrole Films in Aqueous Solutions*», Synthetic Metals, Vol. 157, no. 10-12, p. 485-491.
- 194 Kaynak, A., Rintoul, L., George, G.A. 2000, «*Change of mechanical and electrical properties of polypyrrole films with dopant concentration and oxidative aging*», Materials Research Bulletin, Vol. 35, no. 6, p. 813-824.
- 195 Carlsson, D.O., Nyström, G., Zhou, Q., Berglund, L.A., Nyholm, L., Strømme, M. 2012, «*Electroactive nanofibrillated cellulose aerogel composites with tunable structural and electrochemical properties*», Journal of Materials Chemistry, Vol. 22, p. 19014-19024.
- 196 Zhang, J., Neoh, K.G., Hu, X., Kang, E-T. 2014, «*Mechanistic insights into response of Staphylococcus aureus to bioelectric effect on polypyrrole/chitosan film*», Biomaterials, Vol. 35, p. 7690-7698.
- 197 Castano, H., O'Rear E.A., McFetridge, P.S., Sikavitsas, V.I. 2004, «*Polypyrrole thin films formed by admicellar polymerization support the osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells*», Macromolecular Bioscience, Vol. 4, no. 8, p. 785-794.
- 198 Ferraz, N., Carlsson, D.O., Hong, J., Larsson, R., Fellstroom, B., Nyholm, L., N., Strømme, M., Mihranyan A. 2012, «*Haemocompatibility and ion exchange capability of nanocellulose polypyrrole membranes intended for blood purification*», Journal of the Royal Society Interface, Vol. 9, no. 73, p. 1944-1955.

-
- 199 Lei, W., Han, L., Xuan, C., Lin, R., Liu, H., Xin, H.L., Wang, D. 2016, « *Nitrogen-doped carbon nanofibers derived from polypyrrole coated bacterial cellulose as high-performance electrode materials for supercapacitors and Li-ion batteries*», Electrochimica acta, Vol. 210, p. 130-137.
- 200 Chen, X., Yuan, F., Zhang, H., Huang, Y., Yang, J., Sun, D. 2016, « *Recent approaches and future prospects of bacterial cellulose-based electroconductive materials*», Journal of material science, Vol. 51, p. 5573-5588.
- 201 Carlsson, D.O., Mhraryan, A., Strømme, M., Nyholm, L. 2014, « *Tailoring Porosities and Electrochemical Properties of Composites Composed of Microfibrillated Cellulose and Polypyrrole*», RSC Advances, Vol. 4, p. 8489-8497.
- 202 Zhang, D., Zhang, Q., Zhao, X., Yang, F. 2015, « *Core-sheath structured porous carbon nanofiber composite anode material derived from bacterial cellulose/polypyrrole as an anode for sodium-ion batteries*», Carbon, Vol. 95, p. 552-559.
- 203 Wang, J., Wang, C.Y., Too, C.O., Wallace, G.G. 2006, « *Highly-flexible fibre battery incorporating polypyrrole cathode and carbon nanotubes anode*», Journal of Power Sources, Vol. 161, p. 1458–1462.
- 204 DeVolder, R.J., Zill, A.T., Jeong, J. H., Kong, H. 2012, « *Microfabrication of proangiogenic cell-Laden alginate-g-Pyrrole hydrogels*», Biomaterials, Vol. 33, p. 7718-7726.
- 205 Wan, C., Li, J., 2016, « *Cellulose aerogels functionalized with polypyrrole and silver nanoparticles: In-situ synthesis, characterization and antibacterial activity*», Carbohydrate Polymers, Vol. 146, p. 362–367.
- 206 Mahadeva, S.K., Yun, S., Kim, J. 2011, « *Flexible humidity and temperature sensor based on cellulose–polypyrrole nanocomposites*», Sensors and Actuators A, Vol. 165, no. 2, p. 194-199.

-
- 207 Shukla, S.K. 2013, «*Synthesis and characterization of polypyrrole grafted cellulose for humidity sensing*», International Journal of Biological Macromolecules, vol. 62, p. 531– 536.
- 208 Belgacem, M. N., Gandini, A. 2008, «*Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* », Elsevier science, p. 419-431.
- 209 Jabbour, L., Chaussy, D., Eyraud, B., Beneventi, D. 2012, «*Highly conductive graphite/carbon fiber/cellulose composite papers*», Composites Science and Technology, Vol. 72, no. 5, p. 616-623.
- 210 Jabbour, L., Destro, M., Chaussy, D., Gerbaldi, C., Bodoardo, S., Penazzi, N., Beneventi, D. 2013, «*Cellulose/graphite/carbon fibres composite electrodes for Li-ion batteries*», Composites Science and Technology, Vol. 87, no. 18, p. 232-239.
- 211 Jeong, G., Kim, Y-U., Kim, H., Kim, Y-J., Sohn, H-J. 2011, «*Prospective materials and applications for Li secondary batteries*», Energy Environmental Science, Vol. 4, no. 6, p. 1986-2002.
- 212 Koga, H., Saito, T., Kitaoka, T., Nogi, M., Suganuma, K., Isogai, A. 2013, «*Transparent, Conductive, and Printable Composites Consisting of TEMPO-Oxidized Nanocellulose and Carbon Nanotube*», Biomacromolecules, Vol. 14, no. 4, p. 1160-1165.
- 213 Luong, N.D., Korhonen, J.T., Soininen, A., Ruokolainen, J., Johansson, L-S., Seppälä, J. 2013, «*Processable polyaniline suspensions through in situ polymerization onto Nanocellulose*», European Polymer Journal, Vol. 49, no. 2, p. 335-344.
- 214 Hu, W., Chen, S., Yang, Z., Liu, L., Wang, H. 2011, «*Flexible Electrically Conductive Nanocomposite Membrane Based on Bacterial Cellulose and Polyaniline* », The journal of physical chemistry, Vol. 115, p. 8453-8457.

-
- 215 Dall'Acqua, L., Tonin, C., Peila, R., Ferrero, F., Catellani, M. 2004, «*Performances and properties of intrinsic conductive cellulose–polypyrrole textiles*», Synthetic Metals, Vol. 146, no. 2, p. 213-221.
- 216 Dall'Acqua, L., Tonin, C., Varesano, A., Canetti, M., Catellani, M. 2006. «*Vapour phase polymerisation of pyrrole on cellulose -based textile substrates*», Synthetic Metals, Vol. 156, p. 379-386.
- 217 Cucchi, I., Boschi, A., Arosio, C., Bertini, F., Freddi, G., Catellani, M. 2009, «*Bio-based conductive composites: Preparation and properties of polypyrrole (PPy)-coated silk fabrics*», Synthetic Metals, Vol. 159, no.3-4, p. 246-253.
- 218 Gizdavic-Nikolaidis, M., Travas-Sejdic, J., Bowmaker, G.A., Cooney, R.P., Thompson, C., Kilmartin, P.A. 2004, «*The antioxydant activity of conducting polymers in biomedical applications*», Current Applied Physics, Vol. 4, no. 2-4, p. 347-350.
- 219 Hsu, C.F., Zhang, L., Peng, H., Travas-Sejdic, J., Kilmartin P.A. 2008, «*Scavenging of DPPH free radicals by polypyrrole powders of varyings levels of overoxidation and/or reduction*», Synthetic Methals, Vol. 158, no. 21-24, p. 946-952.
- 220 Yin, W., Liu, H., Yin, B., Yan, T. et Guc, T. 1998, «*Conducting composite films based on polypyrrole and crosslinked poly(methyl acrylate-co-hydroxyethyl acrylate)* », European Polymer Journal Vol. 34, p. 779-782.
- 221 Yin, W., Li, J., Li, Y., Wu, J., Gu, T. 2000, «*Conducting Composite Film Based on Polypyrrole and Crosslinked Cellulose*», Journal of Applied Polymer Science, Vol.80, no.9, p. 1368-1373.
- 222 Takano, T., Mikazuki, A., Kobayashi, T. 2014, «*Conductive Polypyrrole Composite Films Prepared Using Wet Cast Technique With a Pyrrole–Cellulose Acetate Solution*», Polymer Engineering et Science, Vol. 54, no. 1, p. 78–84.

-
- 223 Yon-Hin, B., Smolander, M., Crompton, T., Lowe, C.R. 1993, «*Covalent Electropolymerization of Glucose Oxidase in Polypyrrole. Evaluation of Methods of Pyrrole Attachment to Glucose Oxidase on the Performance of Electropolymerized Glucose Sensors*», Analytical Chemistry, Vol. 65, p. 2067-2071.
- 224 Naji, A., Cretin, M., Persin, M., Sarrazin, J. 2003, «*Electrical characterization of the ionic interactions in N-[3-(dimethylpyridyl-2-yl) aminopropyl] polypyrrole and N-(3-aminopropyl) polypyrrole membranes*», Journal of Membrane Science, Vol. 212, p. 1-11.
- 225 Rajesh, Bisht, V., Takashima, W., Kaneto, K. 2005, «*A novel thin film urea biosensor based on copolymer poly(N-3-aminopropylpyrrole-co-pyrrole) film*», Surface et Coatings Technology, Vol. 198, p. 231-236.
- 226 Abu-Rabeah, K., Polyak, B., Ionescu, R.E., Cosnier, S., Marks, R.S. 2005, «*Synthesis and Characterization of a Pyrrole-Alginate Conjugate and Its Application in a Biosensor Construction*», Biomacromolecules, Vol. 6, p. 3313-3318.
- 227 Ionescu, R.E., Abu-Rabeah, K., Cosnier, S., Durrieu, C., Chovelon, J-M., Marks, R.S. 2006, «*Amperometric Algal *Chlorella vulgaris* Cell Biosensors Based on Alginate and Polypyrrole-Alginate Gels*», Electroanalysis, Vol. 18, no. 11, p. 1041-1046.
- 228 Lee, J.Y., Schmidt, C.E. 2010, «*Pyrrole-hyaluronic acid conjugates for decreasing cell binding to metals and conducting polymers*», Acta Biomaterialia, Vol. 6, p. 4396-4404.
- 229 Barazzouk, S., Daneault, C. 2011, «*Caractérisation spectroscopique de nanocellulose oxydé greffé avec des acides aminés fluorescents*», Cellulose, Vol. 18, p. 643-653.

-
- 230 Sorrentino, A., Gorrasi, G., Vittoria, V. 2007, «*Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications*», Food science and technology, Vol. 18, p. 84-95.
- 231 Silvestre, C., Duraccio, D., Cimmino, S. 2011, «*Food packaging based on polymer nanomaterials*», Progress in polymer science, Vol. 36, p. 1766-1782.
- 232 Diamantopoulos, A., Schlegelmilch, B.B., Sinkovics, R.R., Bohlen, G.M. 2003, «*Can Socio-demographics Still Play a Role in Profiling Green Consumers? A Review of the Evidence and an Empirical Investigation*», Journal of Business Research, Vol. 56, p. 465-480.
- 233 Olivier, P., Rieffer, C. 2008, «*L'utilisation des biopolymères dans l'industrie des emballages papiers complexes et laminés : info ou intox?* », adresse URL : <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2009/biopolymere-emballage.htm>
- 234 De Azeredo, H.M.C., 2009, «*Nanocomposites for food packaging applications*», Food research international, Vol. 42, p. 1240-1253.
- 235 Rhim, J-W., Park, H-M., Ha, C-S. 2013, «*Bio-nanocomposites for food packaging applications*», Progress in polymer science, Vol. 38, p. 1629-1652.
- 236 Duncan, T.V. 2011, «*Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier amterials, antimicrobials and sensors*», Journal of Colloid and interface science, Vol. 363, p. 1-24.
- 237 Realini, C.E., Marcos, B. 2014, «*Active and intelligent packaging sustems for a modern society*», Meat science, Vol. 98, no. 3, p. 404-419.
- 238 Syverud, K., Stenius, P. 2009, «*Strength and barrier properties of MFC films*», Cellulose, Vol. 16, p. 75-85.

-
- 239 Elegir, G., kindl, A., Sadocco, P., Orlandi, M. 2007, «*Development of antimicrobial cellulose packaging through laccase-mediated grafting of phenolic compounds*», Enzyme and microbial technology, Volo. 48, p. 84-92.
- 240 Lavoine, N., Desloges, I., Manship, B., Bras, J. 2015, «*Antibacterial Paperboard Packaging Using Microfibrillated Cellulose*», Journal of food science and technology, Vol. 52, p. 5590-5600.
- 241 Lavoine, N., Desloges, I., Bras, J. 2014, «*Microfibrillated cellulose coatings as new release systems for active packaging*», Carbohydrate polymers, Vol. 103, p. 528-537.
- 242 Appendini, P., Hotchkiss, J.H. 2002, «*Review of antimicrobial food packaging*», Innovative food science & emerging technologies, Vol .3, p. 113-126.
- 243 Jabrane, T. 2015, «*Méthodologies de fabrication de papier bioactif*», Thèse de doctorat, Université du Québec à Trois-Rivières, à Trois-Rivières.
- 244 Busolo, M.A., Lagaron, J.M. 2015, «*Antioxidant polyethylene films based on a resveratrol containing Clay of interest in food packaging applications*», Food packaging and shelf life, Vol. 6, p. 30-41.
- 245 Abu-Rabeah, K., Polyak, B., Ionescu, R.E., Cosnier, S., Marks, R.S. 2005, «*Synthesis and Characterization of a Pyrrole-Alginate Conjugate and Its Application in a Biosensor Construction*», Biomacromolecules, Vol. 6, p. 3313-3318.
- 246 Ionescu, R.E., Abu-Rabeah, K., Cosnier, S., Durrieu, C., Chovelon, J-M., Marks, R.S. 2006, «*Amperometric Algal *Chlorella vulgaris* Cell Biosensors Based on Alginate and Polypyrrole-Alginate Gels*», Electroanalysis, Vol. 18, no. 11, p. 1041-1046.
- 247 Rattaz, A., Mishra, S., Chabot, B., Daneault, C. 2011, «*Cellulose Nanofibres by Sonocatalyzed-TEMPO-Oxidation*», Cellulose, Vol. 18, p. 585-593.

- 248 Ardourel, Y., Bretagne, E., Decuq, J-M., Khainnar, S., Laudati, P., Mesquita, M., Rey, M., Reznikoff, M. 2013, «*Éco-construction d'un bâtiment à énergie positive*», Adresse URL : http://ecoconstruction.rpn.univ-lorraine.fr/co/Module_UVEDTEST_1.html
- 249 Katz, S., Beatson R.P. et Scallan A.M. 1984, «*The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps*», Papperstidn. Vol. 87, no. 6, p. 48-53.